

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199592

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C07F 7/28  
C07F 7/00  
C07F 17/00  
C08F 4/642  
C08F 10/00

(21)Application number : 10-200115

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 15.07.1998

(72)Inventor : MATSUI NARIKAZU  
TSURU KAZUTAKA  
NITAHARA MASATOSHI  
MITANI MAKOTO  
FUJITA TERUNORI

(30)Priority

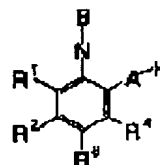
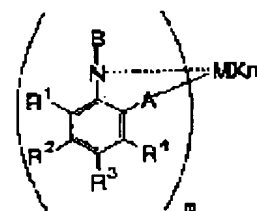
Priority number : 09193516 Priority date : 18.07.1997 Priority country : JP  
09239632 04.09.1997 JP  
09308398 11.11.1997 JP

## (54) TRANSITION METAL COMPOUND, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound having excellent polymerization activity for olefin, useful as a catalytic component for olefin polymerization, providing a polymer having excellent properties, comprising a specific transition metal compound containing an aromatic amino compound as a ligand.

SOLUTION: This new transition metal compound is shown by formula I [M is a transition metal atom of the group 3-11 of the periodic table; (m) is 1-6; R1 to R12 are each H, a halogen, a hydrocarbon, a heterocyclic compound residue, an oxygen-containing group, a nitrogen-containing group, a sulfur-containing group, a silicon-containing group or the like; A is O, S, Se or N-R5; B is R9 and R10 or =(R11)R12 as a bond group of N; (n) is a number for satisfying the valence of M; X is H, a halogen, a hydrocarbon, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a nitrogen-containing group or the like] and is useful as a catalytic component for olefin polymerization, etc. The compound is obtained by reacting an aromatic amino compound of formula II with a base to form a salt and reacting the salt with a transition metal halide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199592

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 7/28  
7/00  
17/00  
C 0 8 F 4/642  
10/00

C 0 7 F 7/28 F  
7/00 A  
17/00  
C 0 8 F 4/642  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平10-200115

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-193516

(32) 優先日 平 9 (1997) 7 月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-239632

(32) 優先日 平 9 (1997) 9 月 4 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-308398

(32) 優先日 平 9 (1997) 11 月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 松居 成和

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 津留 和孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 二田原 正利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中嶋 重光 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物およびオレフィン重合用触媒ならびに重合方法

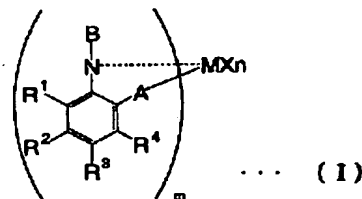
(57) 【要約】

【課題】 オレフィン重合用触媒に有用な新規な遷移金属化合物、優れた重合活性を示すオレフィン重合用触媒、該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供する。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、(A) : 下記一般式 (I) の新規な遷移金属化合物と、(B) : 有機

金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなる。

【化 1】



M : 周期律表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子

m : 1 ~ 6

A : -O-, -S-, -Se-, -N(R<sup>1</sup>)-B : N の結合基として -R<sup>1</sup> および -R<sup>10</sup>、または -C(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>)R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup> : 水素、炭化水素基等

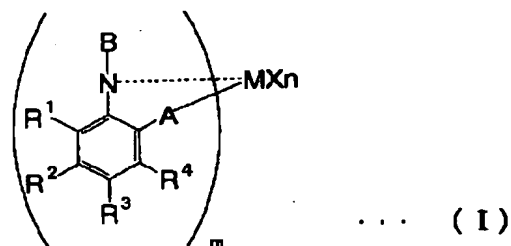
n : M の価数を満たす数

X : ハロゲン、炭化水素基等

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表わされる遷移金属化合物；

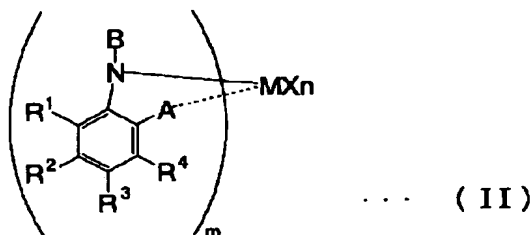
【化1】



（式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基 $-R^5$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として、 $-R^9$ および $-R^{10}$ 、または $=C(R^{11})R^{12}$ を示し、 $R^1 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく（ $R^1$ と $R^9$ または $R^1$ と $R^{10}$ が連結して芳香環を形成するものは除く）、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項2】 下記一般式（II）で表わされる遷移金属化合物；

【化2】

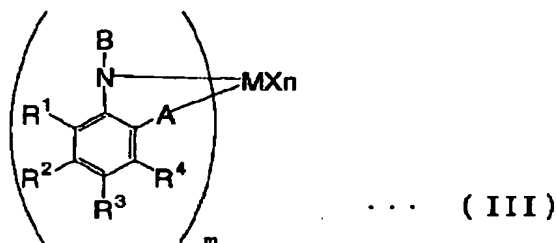


（式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、Aは、結合基 $-R^5$ を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、

結合基として、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として $-R^9$ を示し、 $R^1 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項3】 下記一般式（III）で表わされる遷移金属化合物；

【化3】

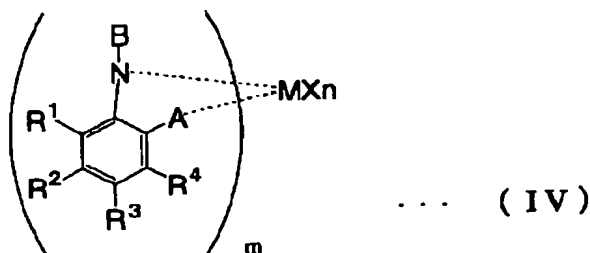


（式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～3の整数を示し、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として $-R^5$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として $-R^9$ を示し、 $R^1 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^9$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ

素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項4】 下記一般式(IV)で表わされる遷移金属化合物；

【化4】



(式中、 $M$ は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $m$ は、1～3の整数を示し、 $A$ は、結合基 $-R^5$ を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ を有する窒素原子を示し、 $B$ は、 $N$ の結合基として、 $-R^9$ および $-R^{10}$ 、または $=C(R^{11})R^{12}$ を示し、 $R^1 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、 $m$ が2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項5】 前記式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、 $M$ が周期律表第3～5族および8～10族から選ばれる遷移金属原子である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の遷移金属化合物。

【請求項6】 (A) 請求項1ないし5に記載のいずれか1または複数の遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、およ

び(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 前記(A) 遷移金属化合物が、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、 $A$ を酸素原子とする化合物である請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項8】 前記(A) 遷移金属化合物が、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、 $A$ をイオウ原子とする化合物である請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項9】 前記(A) 遷移金属化合物が、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、 $A$ をセレン原子とする化合物である請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項10】 前記(A) 遷移金属化合物が、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)において、 $A$ を、 $-R^5$ 、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ の結合基を有する窒素原子とする化合物である請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項11】 前記遷移金属化合物(A)と、(B-1):有機金属化合物、(B-2):有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3):遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、担体(C)とからなることを特徴とする請求項6ないし10のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項12】 請求項6ないし11に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な遷移金属化合物を提供し、該遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒、ならびに該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られるポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。さらに、最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。

【0003】ところで、一般にポリオレフィン、機械的特性などに優れているため各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も課題である。このような状況のもと、オレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるオレフィン重合用触媒の出現が望まれている。

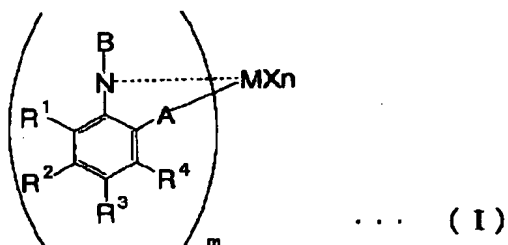
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規な遷移金属化合物を提供し、該遷移金属化合物からなる優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒、および該触媒を用いるオレフィンの重合方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表わされる化合物である。

【化5】

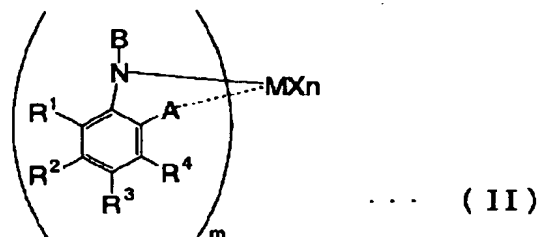


(式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基-R<sup>5</sup>を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として、-R<sup>9</sup>および-R<sup>10</sup>、または=C(R<sup>11</sup>)R<sup>12</sup>(ここで、-は単結合を、=は二重結合を表わす)を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく(R<sup>1</sup>とR<sup>9</sup>またはR<sup>1</sup>とR<sup>10</sup>が連結して芳香環を形成するものは除く)、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>9</sup>同士、R<sup>10</sup>同士、R<sup>11</sup>同士、R<sup>12</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

れる複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0006】本発明に係る第2の遷移金属化合物は、下記一般式(II)で表わされる化合物である。

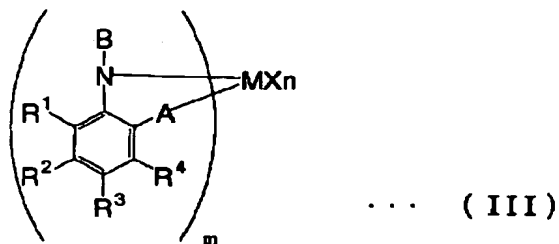
【化6】



(式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、Aは、結合基-R<sup>5</sup>を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として、-R<sup>5</sup>および-R<sup>6</sup>、または=C(R<sup>7</sup>)R<sup>8</sup>(ここで、-は単結合を、=は二重結合を表わす)を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として-R<sup>9</sup>を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士、R<sup>8</sup>同士、R<sup>9</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0007】本発明に係る第3の遷移金属化合物は、下記一般式(III)で表わされる化合物である。

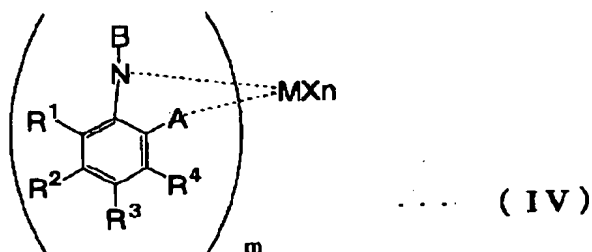
【化7】



(式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～3の整数を示し、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として $-R^5$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として $-R^9$ を示し、 $R^1 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^9$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0008】本発明に係る第4の遷移金属化合物は、下記一般式(IV)で表わされる化合物である。

【化8】



(式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～3の整数を示し、Aは、結合基 $-R^5$ を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ (ここで、 $-$ は単結合を、 $=$ は二重結合を表す)を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として、 $-R^9$ および $-R^{10}$ 、または $=C(R^{11})R^{12}$ を示し、 $R^1 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^{14}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、

$R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0009】本発明の前記遷移金属化合物では、前記一般式(I)～(IV)において、Mが、好ましくは周期律表第3～5族および8～10族から選ばれる遷移金属原子である。

【0010】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A-I)前記一般式(I)～(IV)のいずれか1または複数の遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0011】本発明では、前記(A)遷移金属化合物が、前記一般式(I)～(IV)において、Aを酸素原子とする化合物であることが好ましい。

【0012】また本発明では、前記(A)遷移金属化合物が、前記一般式(I)～(IV)において、Aをイオウ原子とする化合物であることが好ましい。

【0013】また本発明では、前記(A)遷移金属化合物が、前記一般式(I)～(IV)において、Aをセレン原子とする化合物であることが好ましい。

【0014】また本発明では、前記(A)遷移金属化合物が、前記一般式(I)～(IV)において、Aを、 $-R^5$ 、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ の結合基を有する窒素原子とする化合物であることが好ましい。

【0015】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)と、(B-I):有機金属化合物、(B-2):有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3):遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)に加えて、担体(C)を含んでいてもよい。

【0016】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の遷移金属化合物、およびこの遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒ならびにこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含

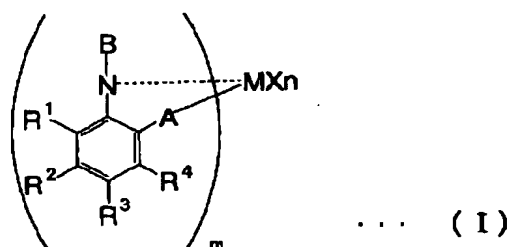
した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0018】本発明に係る遷移金属化合物は、前記一般式(I)～(IV)で表わされる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)前記一般式(I)～(IV)で表される化合物のいずれか1または複数の遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。まず、本発明の遷移金属化合物(A)とともに、それからなるオレフィン重合用触媒の各触媒成分について説明する。

#### 【0019】(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる第1の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【化9】



(なお、ここでN……Mは配位していることを示すが、この化合物においてはN……Mが配位していないものも含む。)

【0020】式(I)中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～10族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および8～10族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0021】mは、1～6、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2の整数を示す。Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基-R<sup>5</sup>を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として、-R<sup>9</sup>および-R<sup>10</sup>、または=C(R<sup>11</sup>)R<sup>12</sup>(ここで、-は単結合

を、=は二重結合を表わす)を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい(R<sup>1</sup>とR<sup>9</sup>またはR<sup>1</sup>とR<sup>10</sup>が連結して芳香環を形成するものは除く)。

【0022】ここでR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、メルカプト基またはヒドロキシ基が好ましい。

【0023】また、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>のうち少なくとも1個が、スルホ基、シリル基、アミド基のいずれかであるか、あるいは、Bが=C(R<sup>11</sup>)R<sup>12</sup>であることが好ましい。特に、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>のうち少なくとも1個がスルホ基であるか、または、Bが=C(R<sup>11</sup>)R<sup>12</sup>であることが好ましい。

【0024】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル(allyl)、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール(aryl)基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0025】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえ

ば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0026】さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジール基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0027】これらのうち、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0028】ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0029】 $R^1 \sim R^{12}$ として示される酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記炭化水素基に含まれてもよい置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0030】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニル

シリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

【0031】次に上記で説明した $R^1 \sim R^{12}$ の例について、より具体的に説明する。酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0032】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0033】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0034】Aが、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子の場合、 $R^4$ は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 $R^4$ は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特に、 $R^4$ は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキ

ルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましい。

【0035】Aが、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子の場合、 $R^4$ として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、チオベンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0036】また、Aが、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子の場合、 $R^4$ として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0037】 $R^1 \sim R^{12}$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく( $R^1$ と $R^9$ または $R^1$ と $R^{10}$ が連結して芳香環を形成するものは除く)、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0038】また、 $m$ が2以上の場合には、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基とが結合されていていてもよい。 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士または $R^{12}$ 同士が結合される場合は、その結合の主鎖が3個以上の原子で形成されるものが好ましい。さらに、 $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士、 $R^9$ 同士、 $R^{10}$ 同士、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0039】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。 $n$ は、Mの価数を満たす数であり、具体的には0~5、好ましくは1~4、より好ましくは1~3の整数である。なお、 $n$ が2以上の場合には、複数のXは互いに同一であっても、異なってもよい。

【0040】ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1~20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。これらのうち、炭素原子数が1~20のものが好ましい。

【0041】ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0042】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ

基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチル

シリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0047】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0048】スズ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^{12}$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

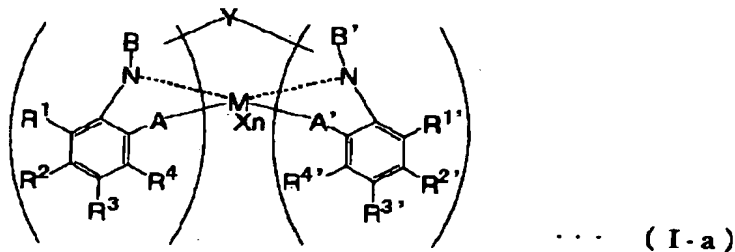
【0049】ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0051】なお、 $n$ が2以上の場合、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0052】前記一般式（I）で表される遷移金属化合物において、 $m$ が2であり、一つの配位基に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位基に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基とが連結されている化合物は、たとえば下記一般式（I-a）で表される化合物である。

【化10】



式（I-a）中、 $M$ 、 $A$ 、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $X$ は、それぞれ前記一般式（I）の場合と同じであり、 $A'$ は $A$ と同一でも異なってもよい酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基- $R^5$ を有する窒素原子を示す。 $B'$ は $B$ と同一でも異なってもよく、 $N$ の結合基として、 $-R^9$ および $-R^{10}$ 、または $=C(R^{11})R^{12}$ を示す。 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ $R^1 \sim R^{12}$ と同じであり、特に好ましくは以下のような基が挙げられる。

【0053】 $R^1 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲ

ルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、具体的には $R^1 \sim R^{12}$ で例示されたものと同様の原子または基を示す。 $R^1 \sim R^{12}$ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよい（上記式（I-a）の場合は、 $R^1$ と $R^9$ または $R^1$ と $R^{10}$ が連結して芳香環を形成するものは除く）。

【0054】 $Y$ は、 $R^1 \sim R^{12}$ から選ばれる少なくとも1以上の基と、 $R^1 \sim R^{12}$ から選ばれる少なくとも1以上の基とを結合する結合基または単結合である。結合基は特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が

原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。

【0055】Yで示される結合基としては、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子含有基； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)_2-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)_2-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ などの炭素原子数が1~20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6~20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3~20のヘテロ環式化合物残基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基、 $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などのホウ素原子含有基など、または単結合が挙げられる。

【0056】以下に、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは周期律表第3~11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタ

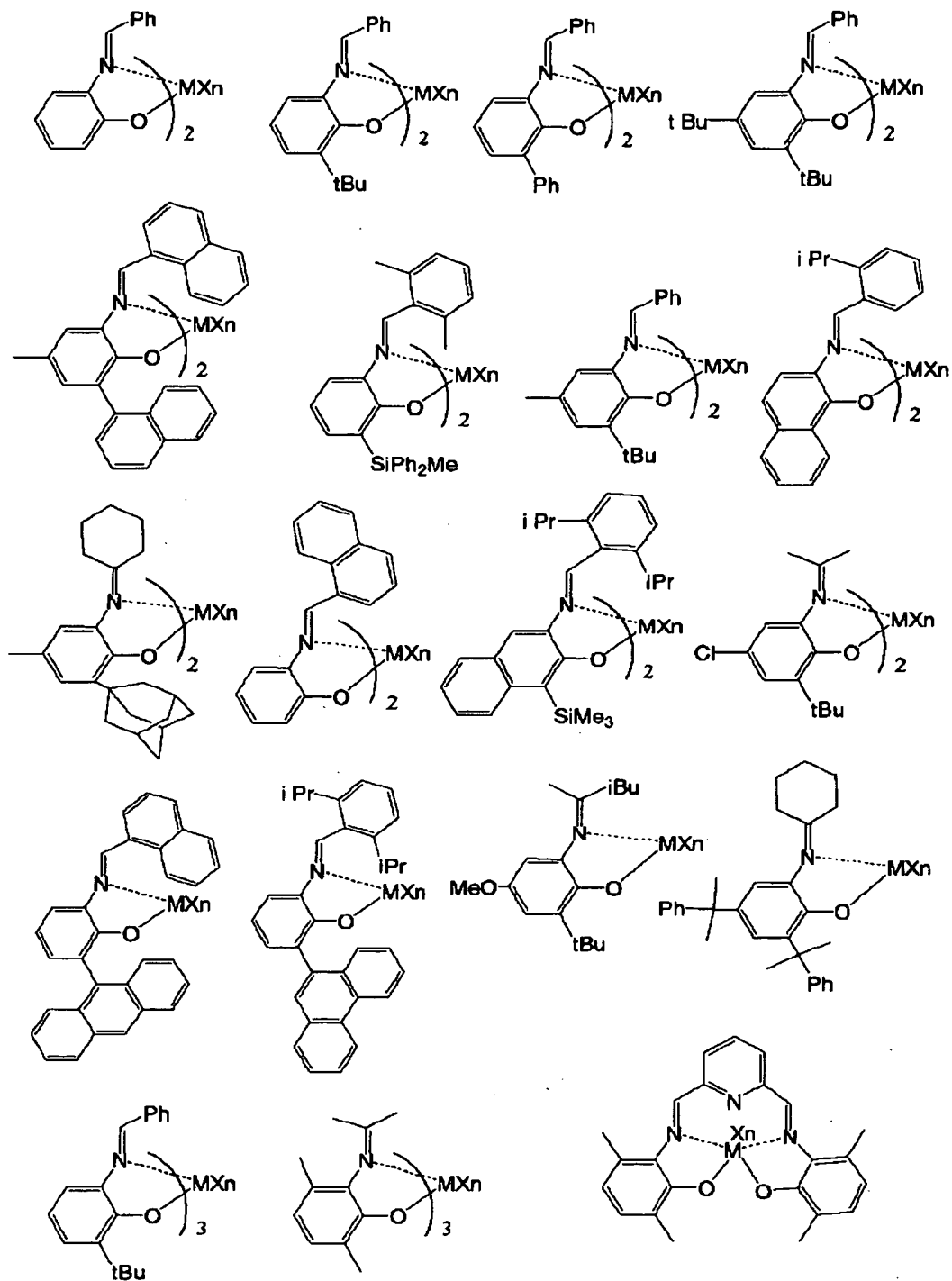
ル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0057】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0058】nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。金属がTi(IV)の場合は、 $n=2$ となり、Zr(IV)の場合は、 $n=2$ となり、Hf(IV)の場合は、 $n=2$ となる。また、化合物の例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。

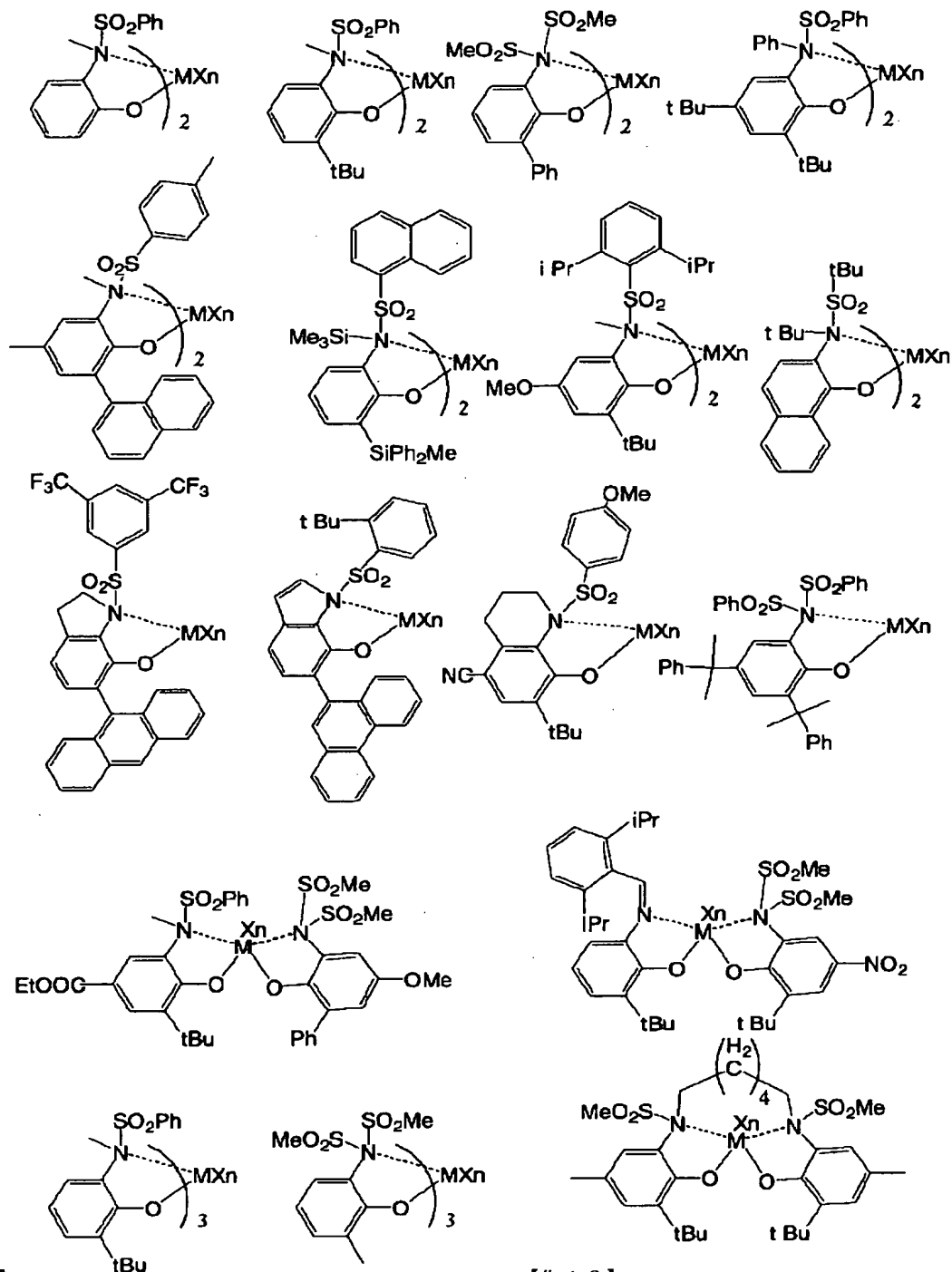
【0059】

【化11】



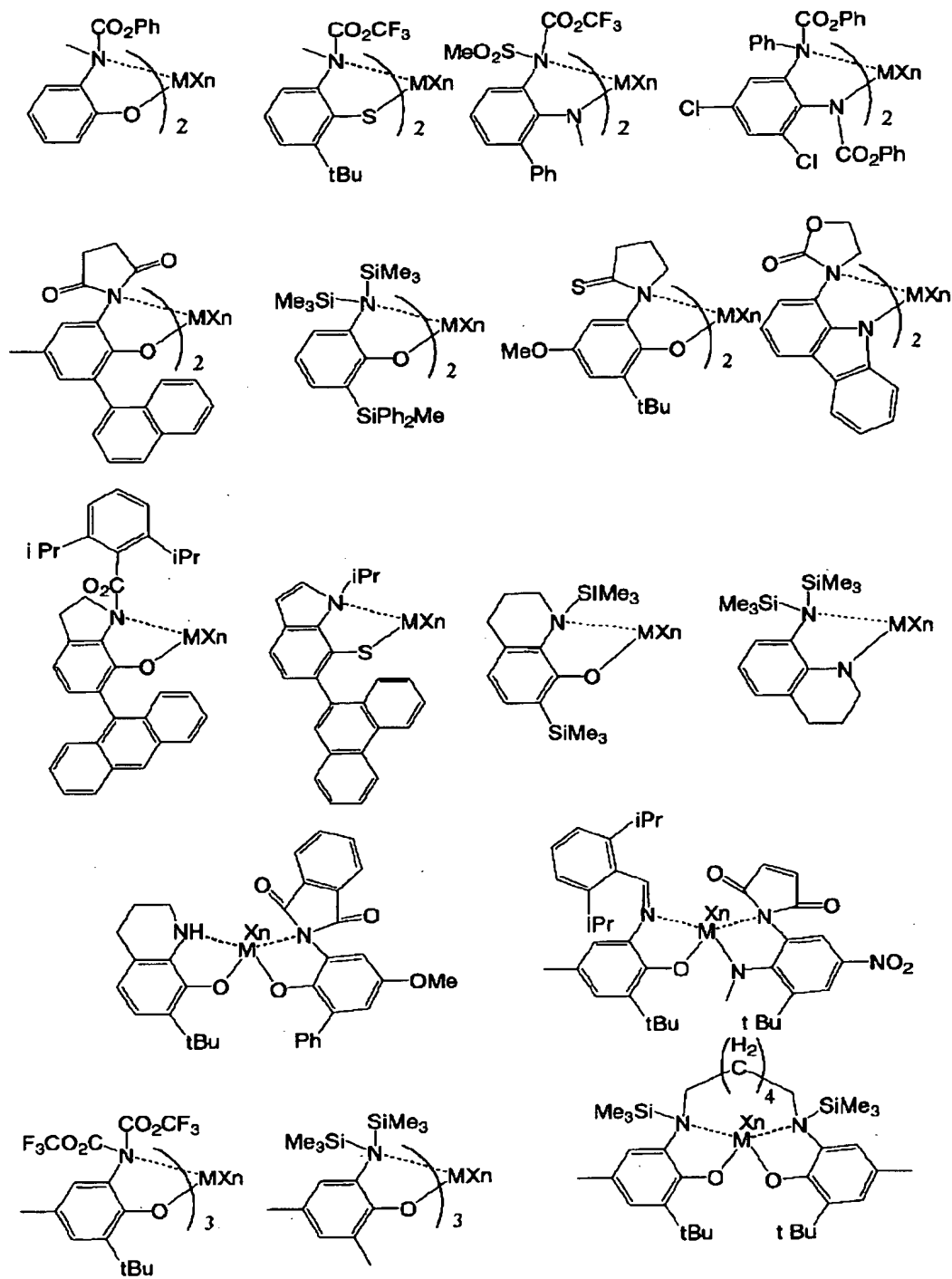
【0060】

【化12】



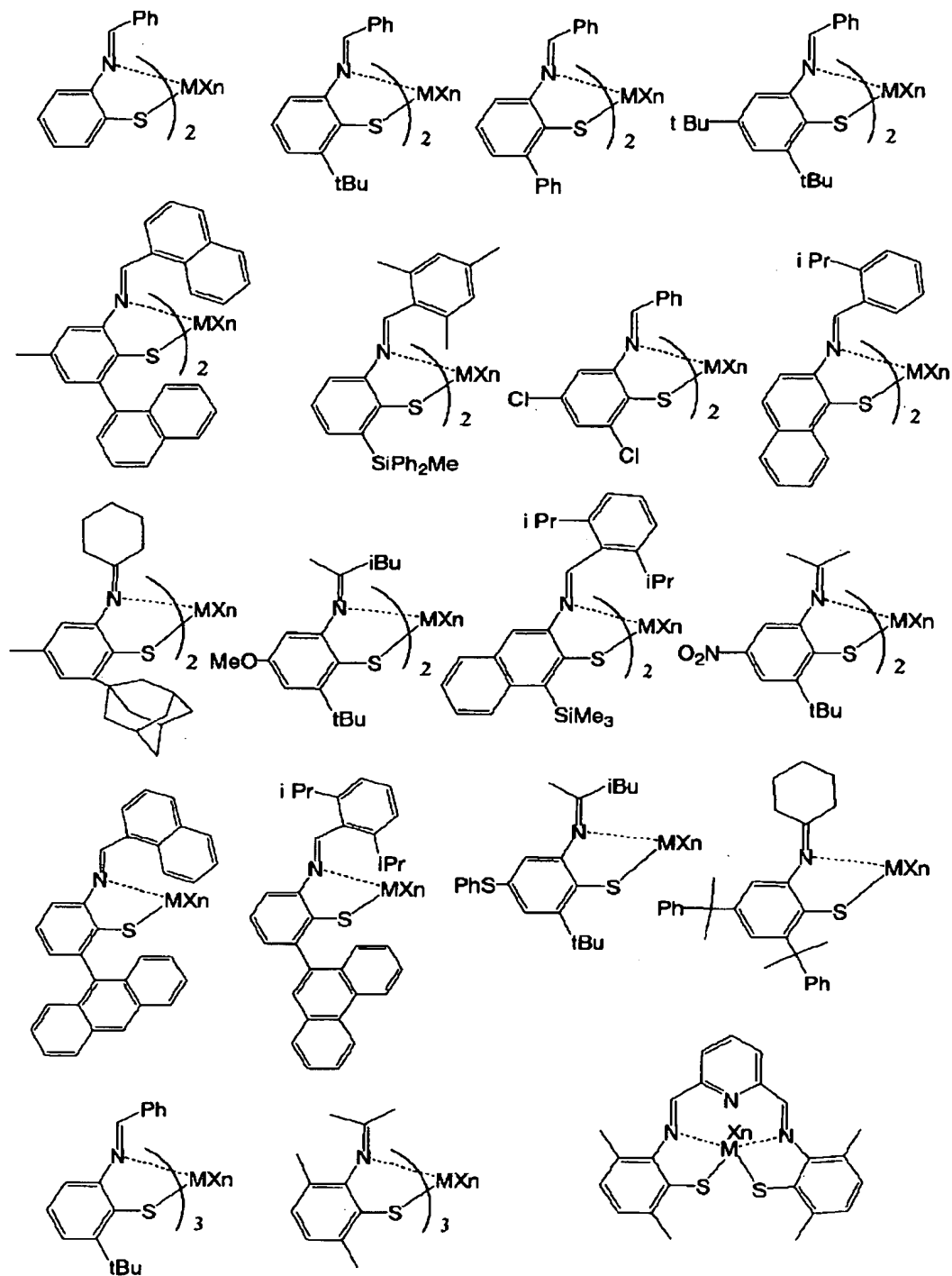
【0061】

【化13】



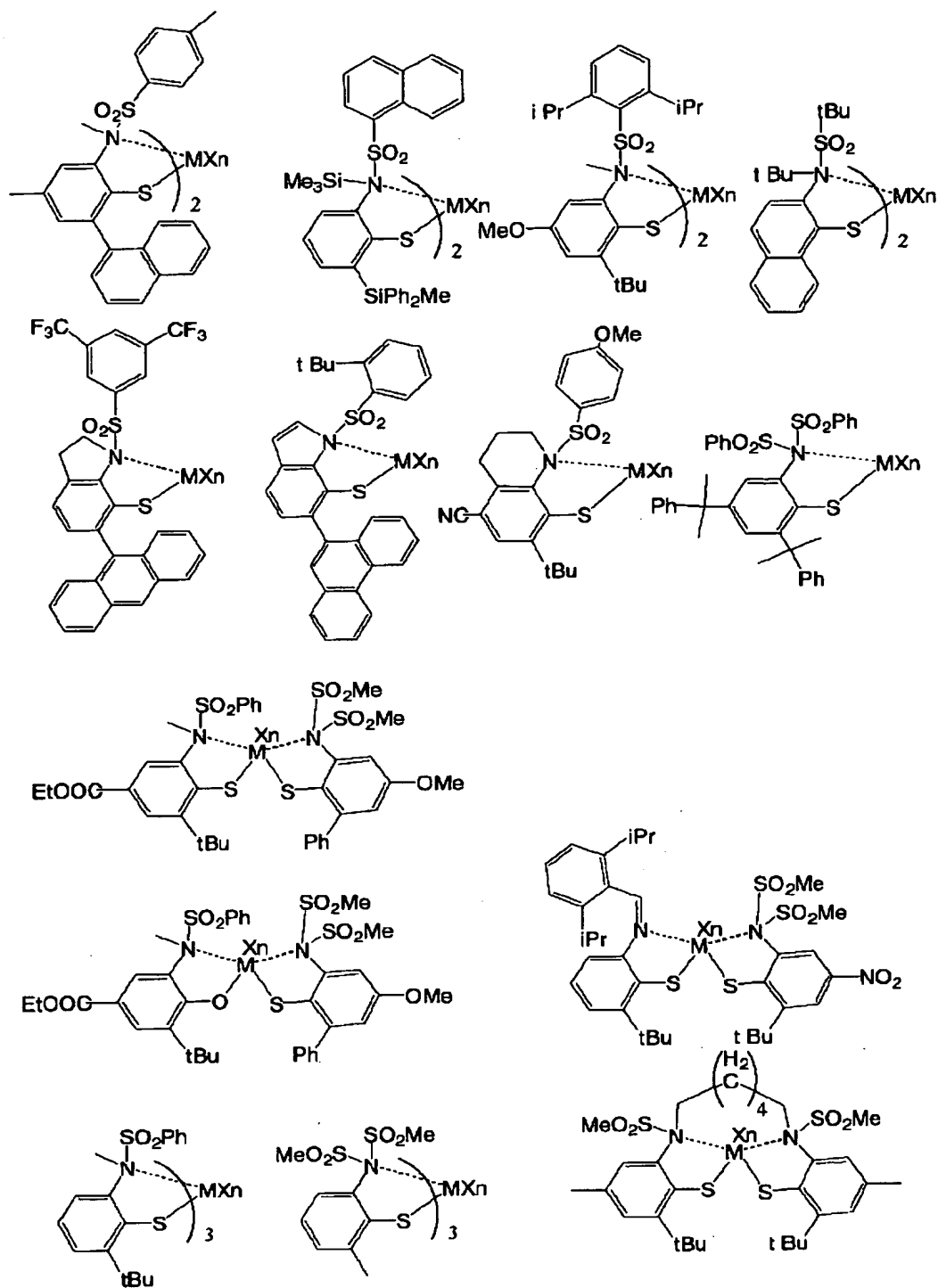
[0062]

[化14]



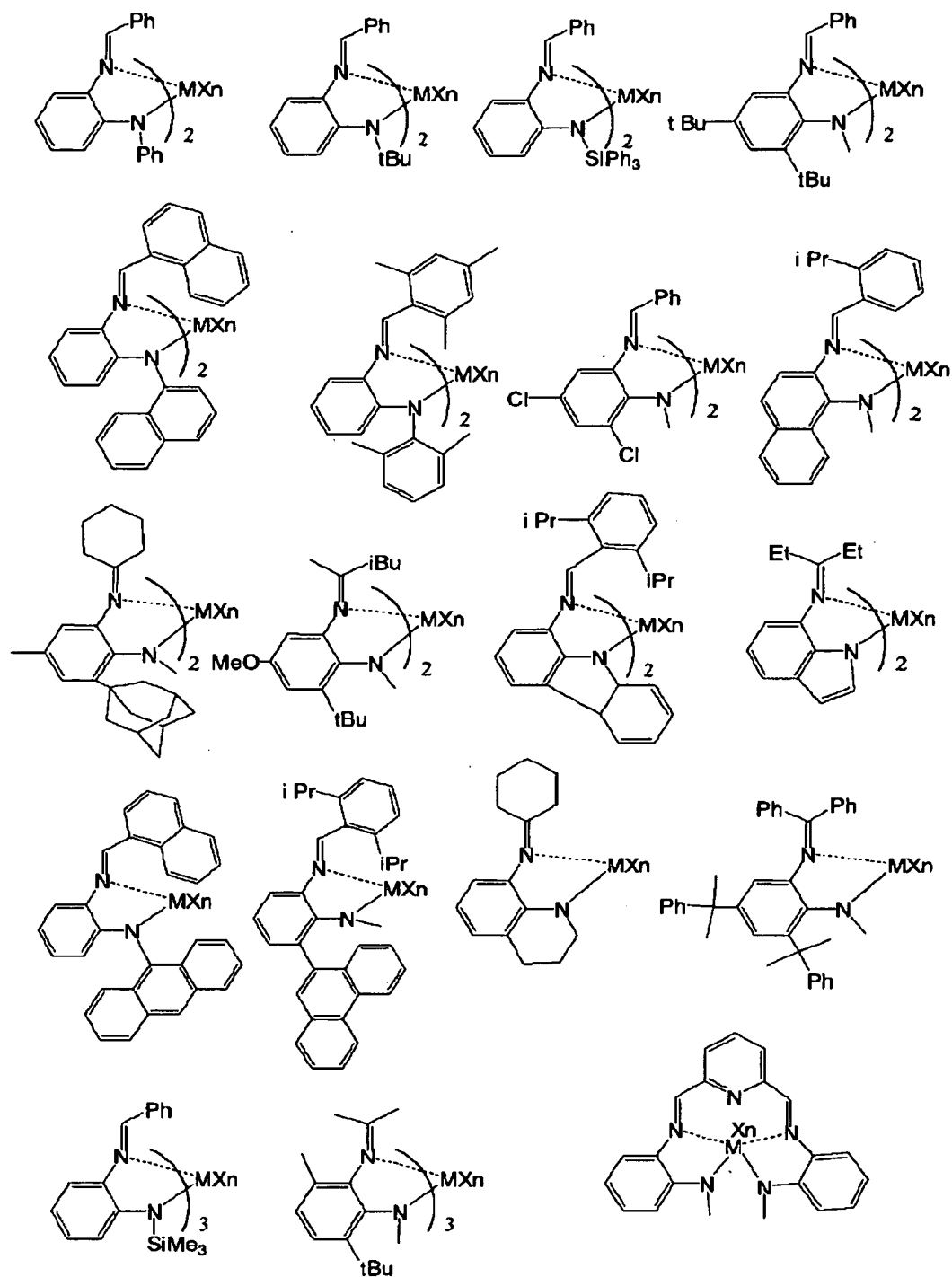
【0063】

【化15】



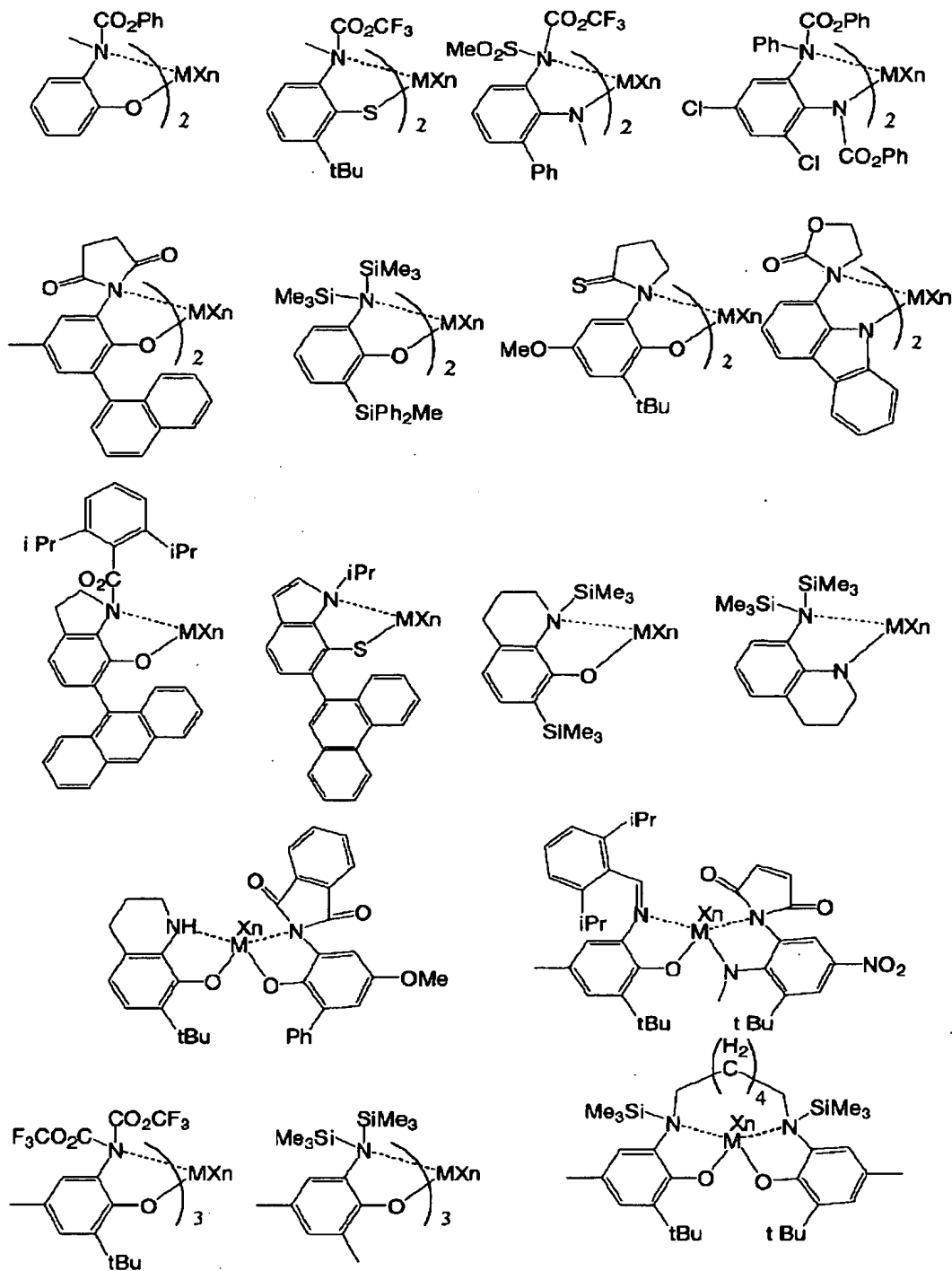
[0064]

[化16]



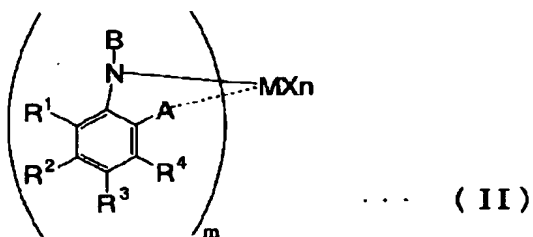
[0065]

[化17]



【0066】本発明で用いられる第2の遷移金属化合物は、下記一般式 (II) で表される化合物である。

【化18】



(なお、ここでA……Mは配位していることを示すが、この化合物においてはA……Mが配位していないものも含む。)

【0067】式 (II) 中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子 (3族にはランタノイドも含まれる) を示し、好ましくは3～10族 (3族にはランタノイドも含まれる) の金属原子であり、より好ましくは3～5族および8～10族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、式 (I) で示した金属が挙げられる。

【0068】 $m$ は、1～6、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2の整数を示す。 $A$ は、結合基 $-R^5$ を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ を有する窒素原子を示し、 $B$ は、 $N$ の結合基として $-R^9$ を示す。

【0069】 $R^1 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。具体的には、前述の式(I)の $R^1 \sim R^{12}$ と同様の基が挙げられる。

【0070】また、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^9$ のうち少なくとも1個が、スルホ基、シリル基、アミド基のいずれかであるか、あるいは、 $A$ が $=C(R^7)R^8$ であることが好ましい。特に、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^9$ のうち少なくとも1個がスルホ基であるか、または、 $A$ が $=C(R^7)R^8$ であることが好ましい。

【0071】 $X$ は、前述の式(I)と同様のものを示す。なお、 $n$ が2以上の場合、複数の $X$ は互いに同一であっても異なっているもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0072】前記一般式(II)で表される遷移金属化合物において、 $m$ が2であり、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1$

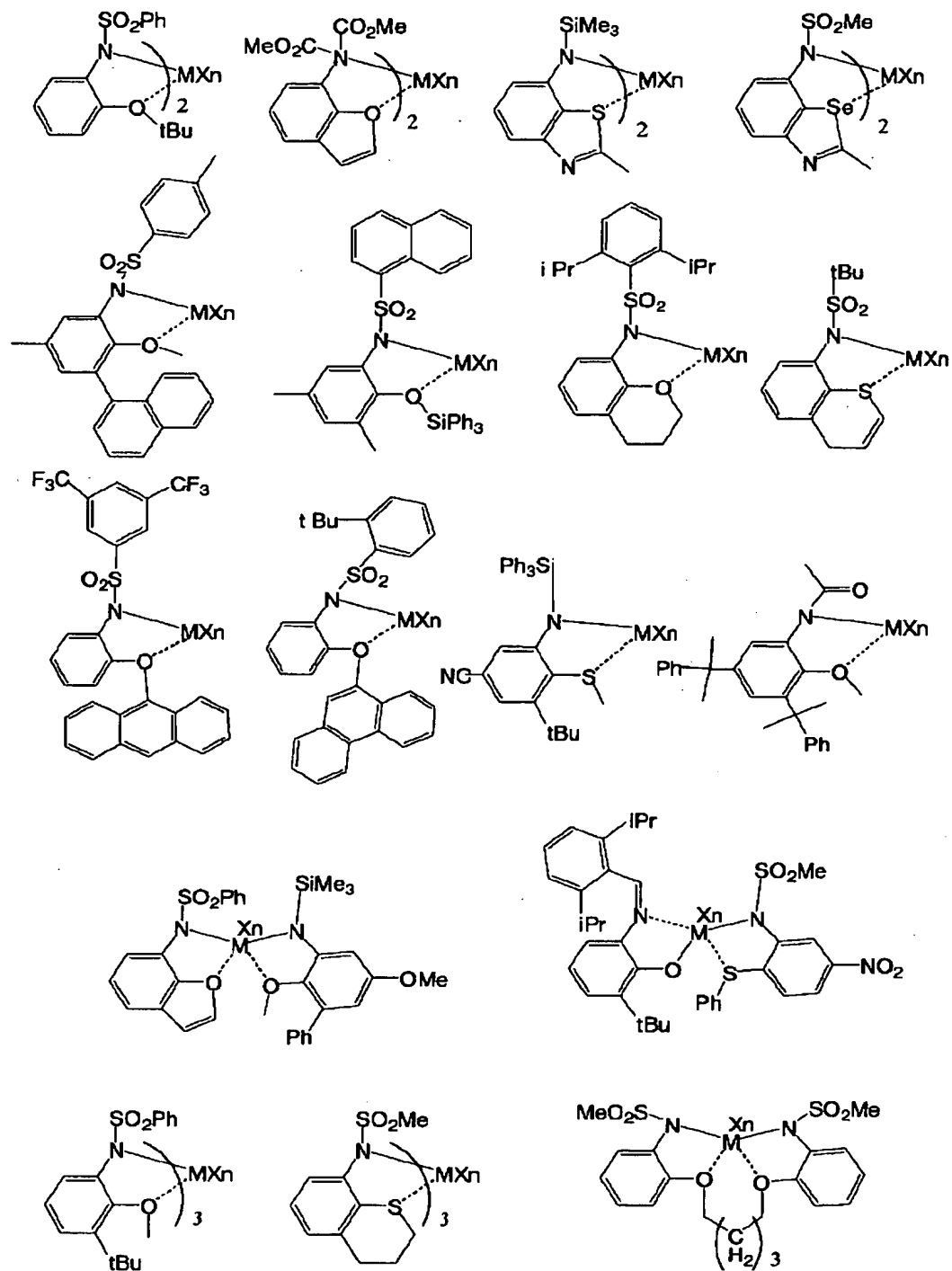
$\sim R^9$ のうちの1個の基とが連結されている化合物は、前述の式(I-a)の場合と同様な構造のものを例示することができる。

【0073】以下に、上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において、 $M$ は周期律表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0074】 $X$ は、 $Cl$ 、 $Br$ 等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 $X$ が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なっているもよい。 $n$ は第1の遷移金属化合物と同様に、金属 $M$ の価数により決定される。

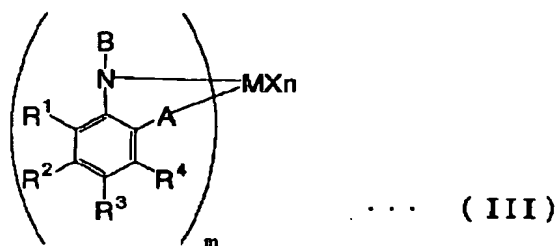
【0075】

【化19】



【0076】本発明で用いられる第3の遷移金属化合物は、下記一般式(III)で表される化合物である。

【化20】



【0077】式(III)中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を

示し、好ましくは3～10族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および8～10族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、式(I)で示した金属が挙げられる。

【0078】mは、1～3、好ましくは1～2の整数を示す。Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として $-R^5$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として $-R^9$ を示す。

【0079】 $R^1 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。具体的には、前述の式(I)の $R^1 \sim R^{12}$ と同様の基が挙げられる。

【0080】また、 $R^5$ および $R^9$ のうち少なくとも1個が、スルホ基、シリル基、アミド基のいずれかであることが好ましい。特に、 $R^5$ および $R^9$ のうち少なくとも1個がスルホ基であることが好ましい。Xは、前述の式(I)と同様のものを示す。なお、nが2以上の場合は、複数のXは互いに同一であっても異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0081】前記一般式(III)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、一つの配位子に含まれる

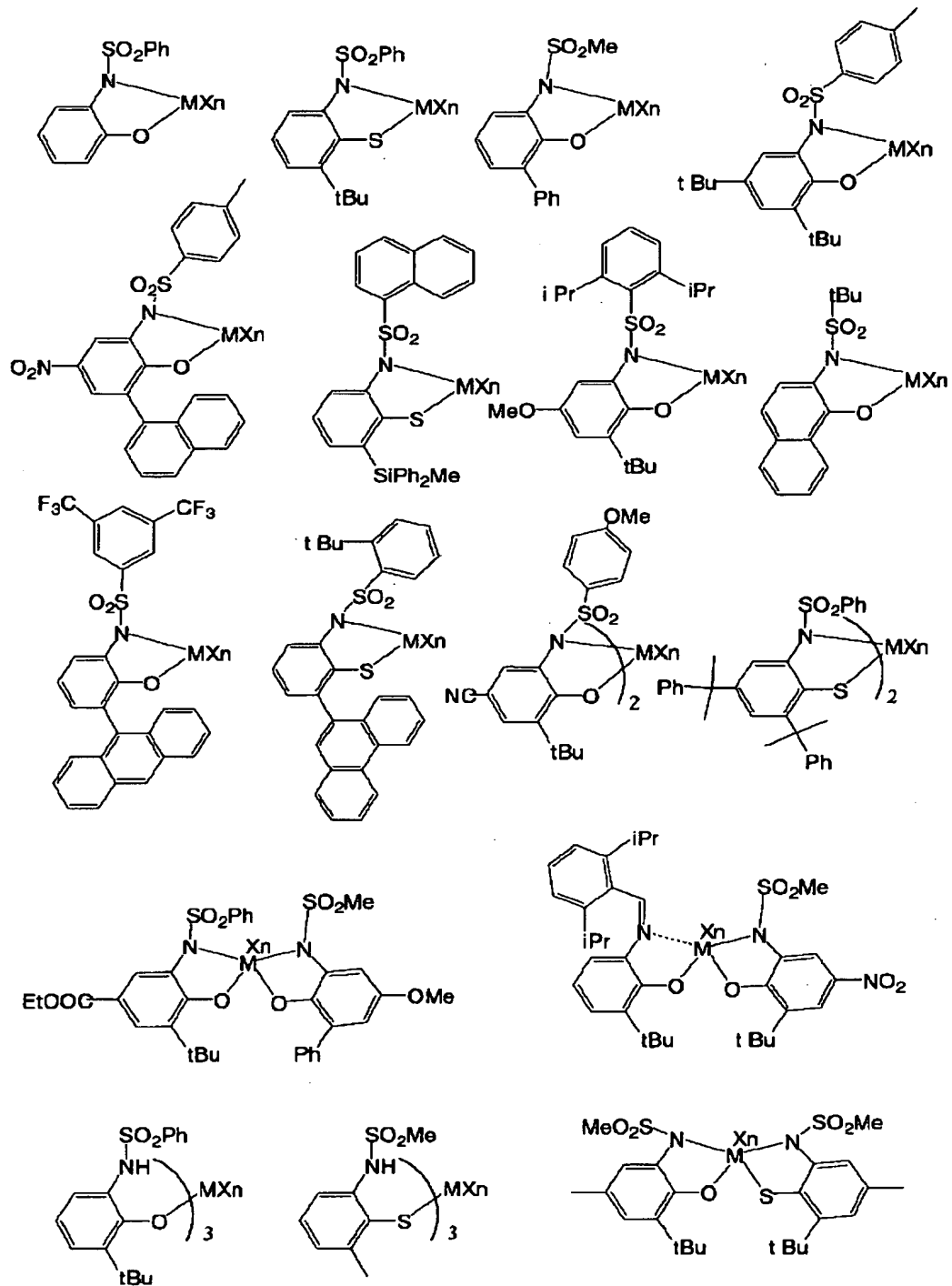
$R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^9$ のうちの1個の基とが連結されている化合物は、前述の式(I-a)の場合と同様な構造のものを例示することができる。

【0082】以下に、上記一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0083】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なっても良い。nは第1の遷移金属化合物と同様に、金属Mの価数により決定される。

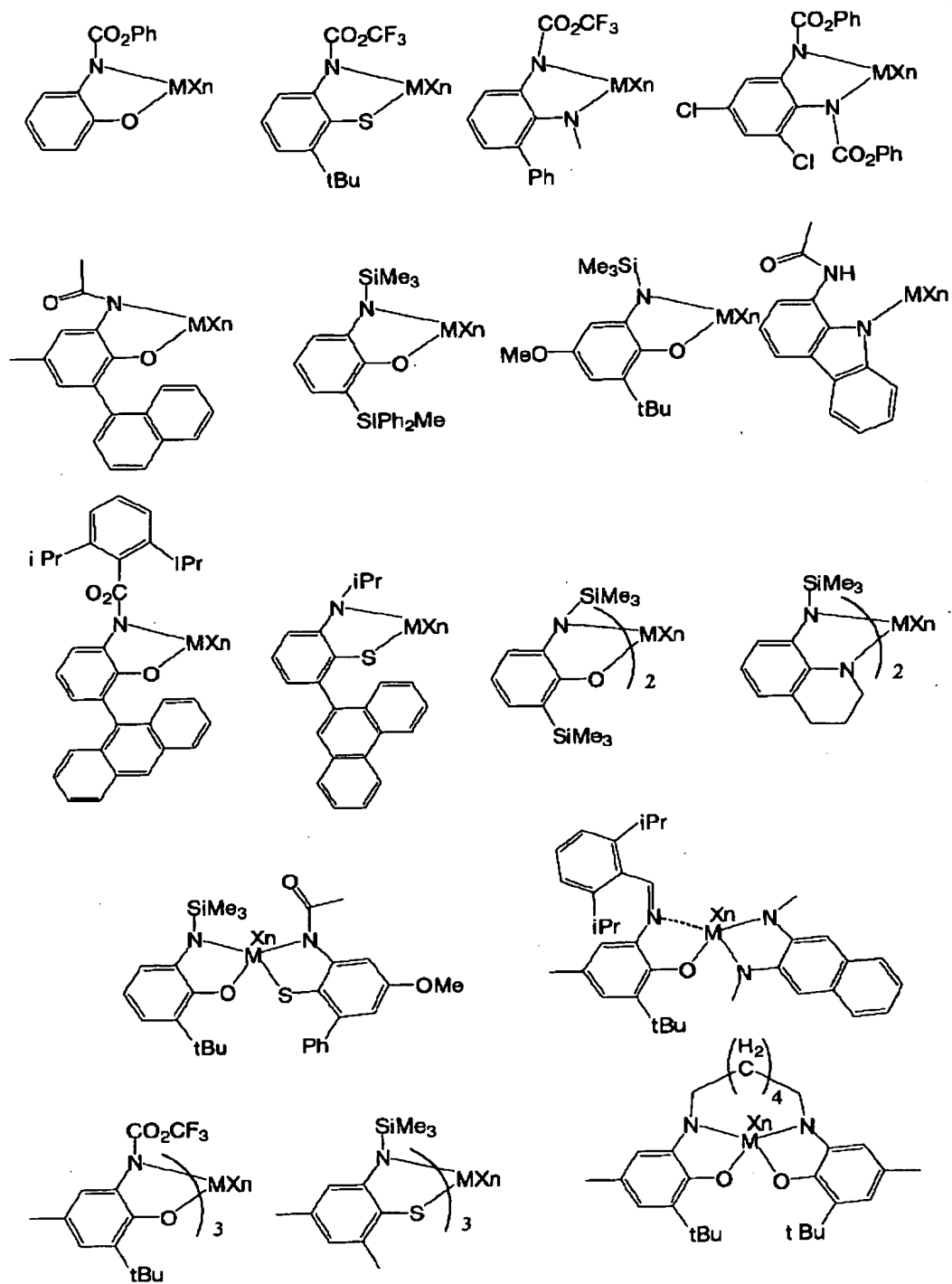
【0084】

【化21】



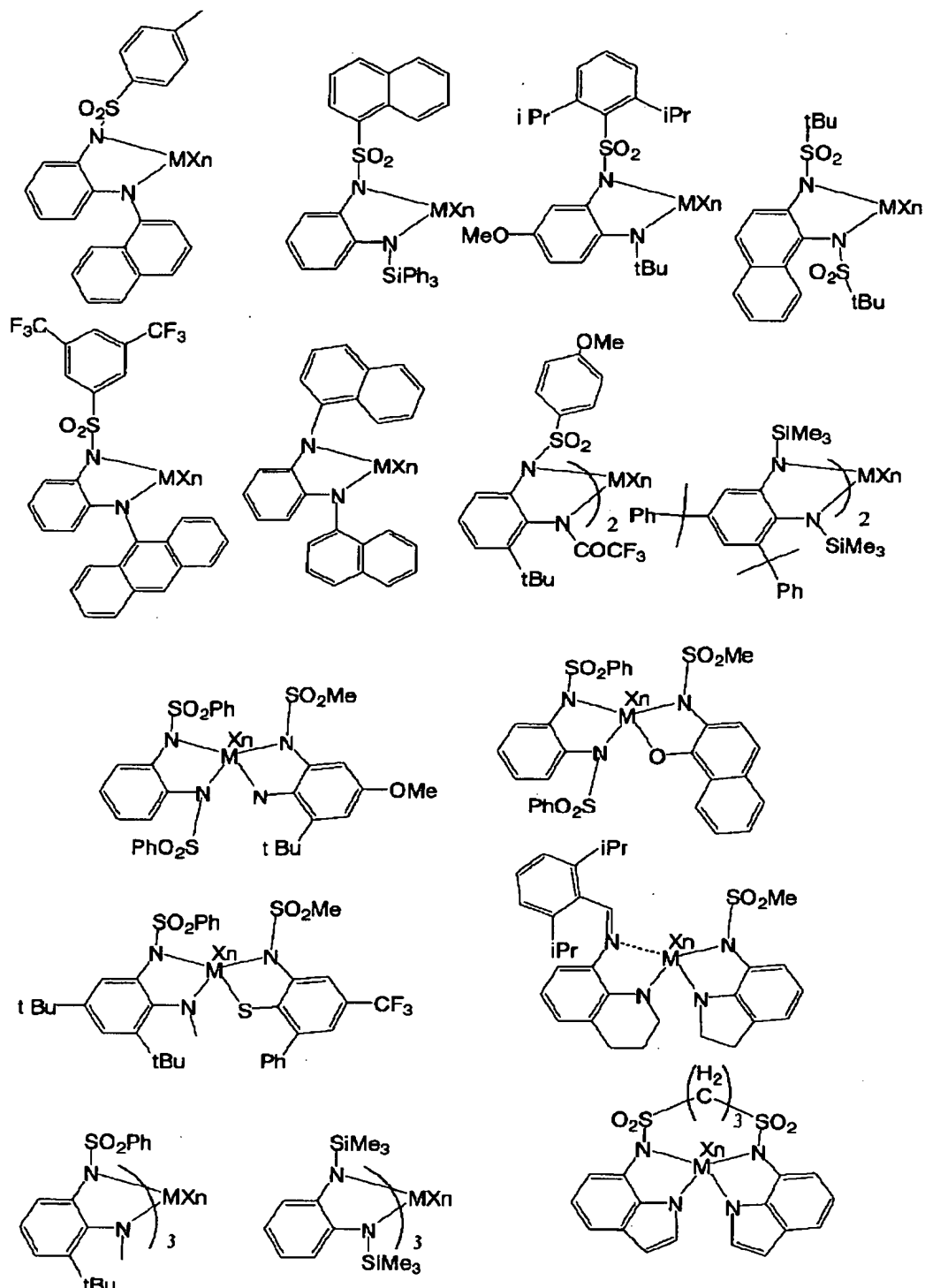
[0085]

[化22]



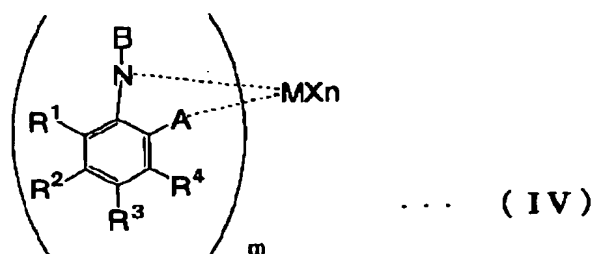
[0086]

[化23]



【0087】本発明で用いられる第4の遷移金属化合物は、下記一般式(IV)で表される化合物である。

【化24】



(ここでN·····M、A·····Mはともに配位していること)

を示す。)

【0088】式(IV)中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～10族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および8～10族の金属原子であり、特に好ましくは8～10族の金属原子である。具体的には、式(I)で示した金属が挙げられる。

【0089】mは、1～3、好ましくは1～2の整数を示す。Aは、結合基 $-R^5$ を有する酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または、結合基として、 $-R^5$ および $-R^6$ 、または $=C(R^7)R^8$ を有する窒素原子を示し、Bは、Nの結合基として、 $-R^9$ および $-R^{10}$ 、または $=C(R^{11})R^{12}$ を示す。

【0090】 $R^1 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。具体的には、前述の式(I)の $R^1 \sim R^{12}$ と同様の基が挙げられる。

【0091】また、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ のうち少なくとも1個が、スルホ基、シリル基、アミド基のいずれかであるか、あるいは、Aが $=C(R^7)R^8$ であるか、または、Bが $=C(R^{11})R^{12}$ であることが好ましい。特に、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ のうち少なくとも1個がスルホ基であるか、あるいは、Aが $=C(R^7)R^8$ であるか、または、Bが $=C(R^{11})R^{12}$ であることが好ましい。

【0092】Xは、上述の式(I)と同様のものを示す。なお、nが2以上の場合は、複数のXは互いに同一

であっても異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

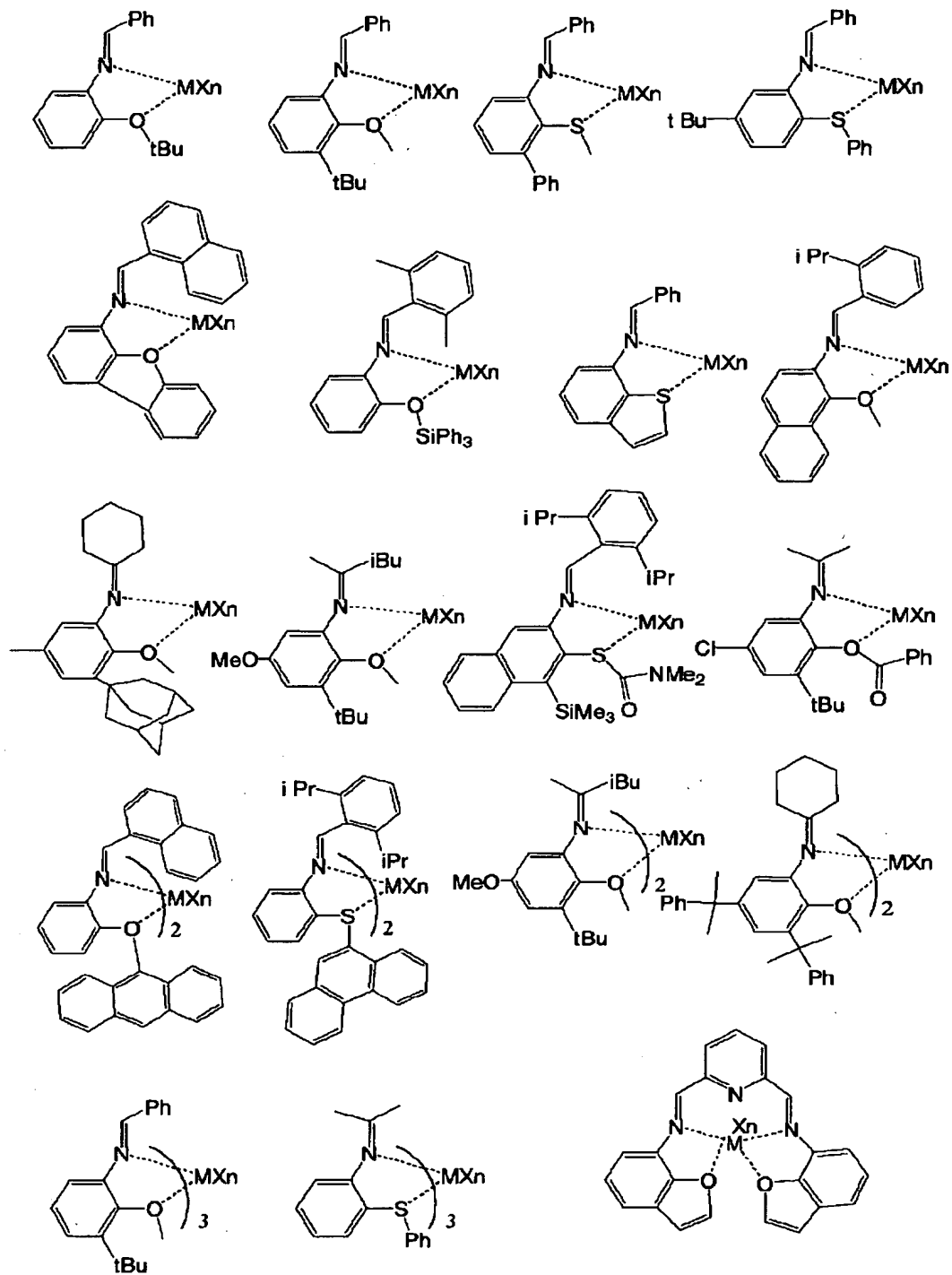
【0093】前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^{12}$ のうちの1個の基とが連結されている化合物は、前述の式(I-a)の場合と同様な構造のものを例示することができる。

【0094】以下に、上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは周期律表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、特に好ましくは鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムである。

【0095】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。nは第1の遷移金属化合物と同様に、金属Mの価数により決定される。

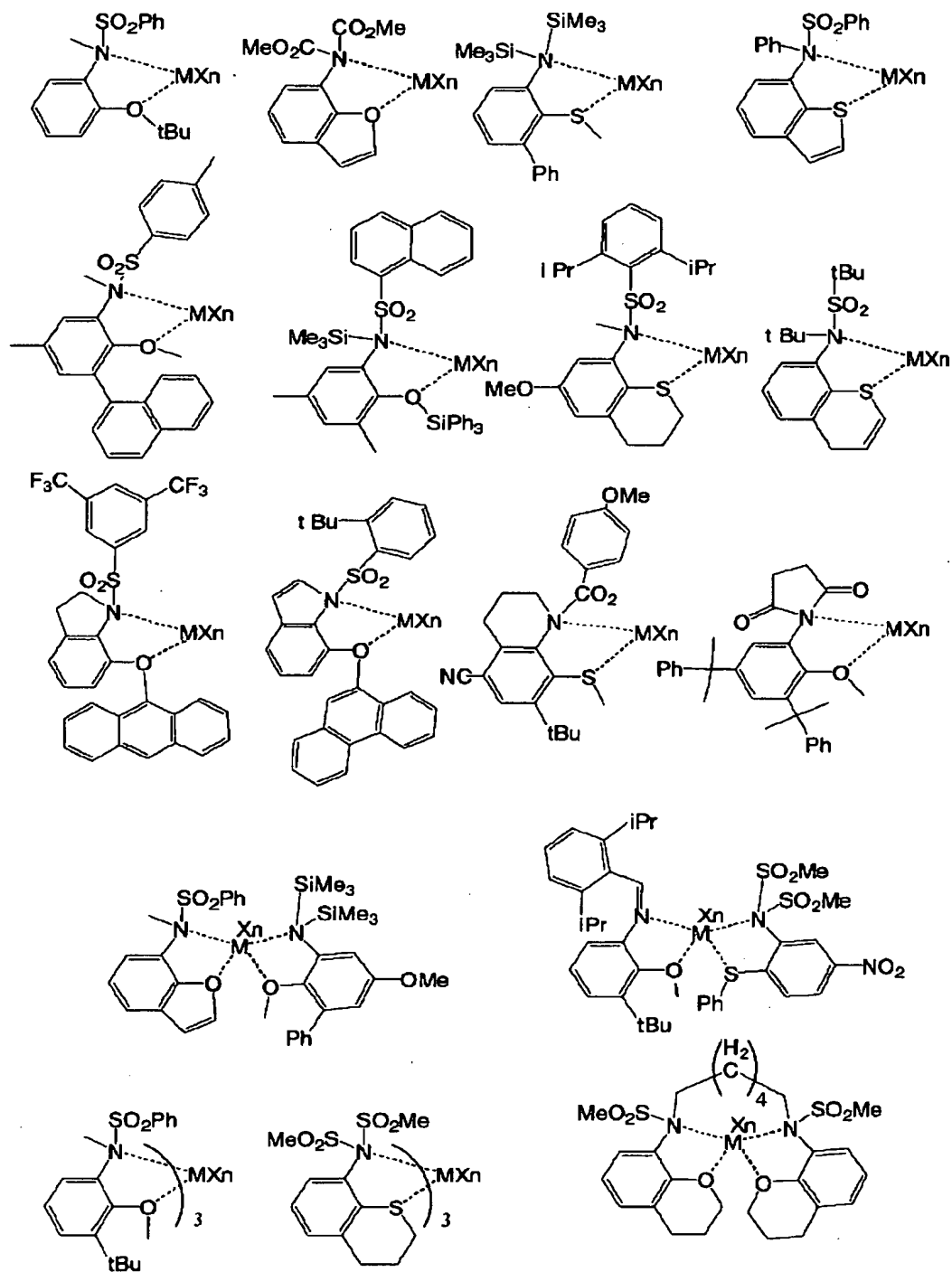
【0096】

【化25】



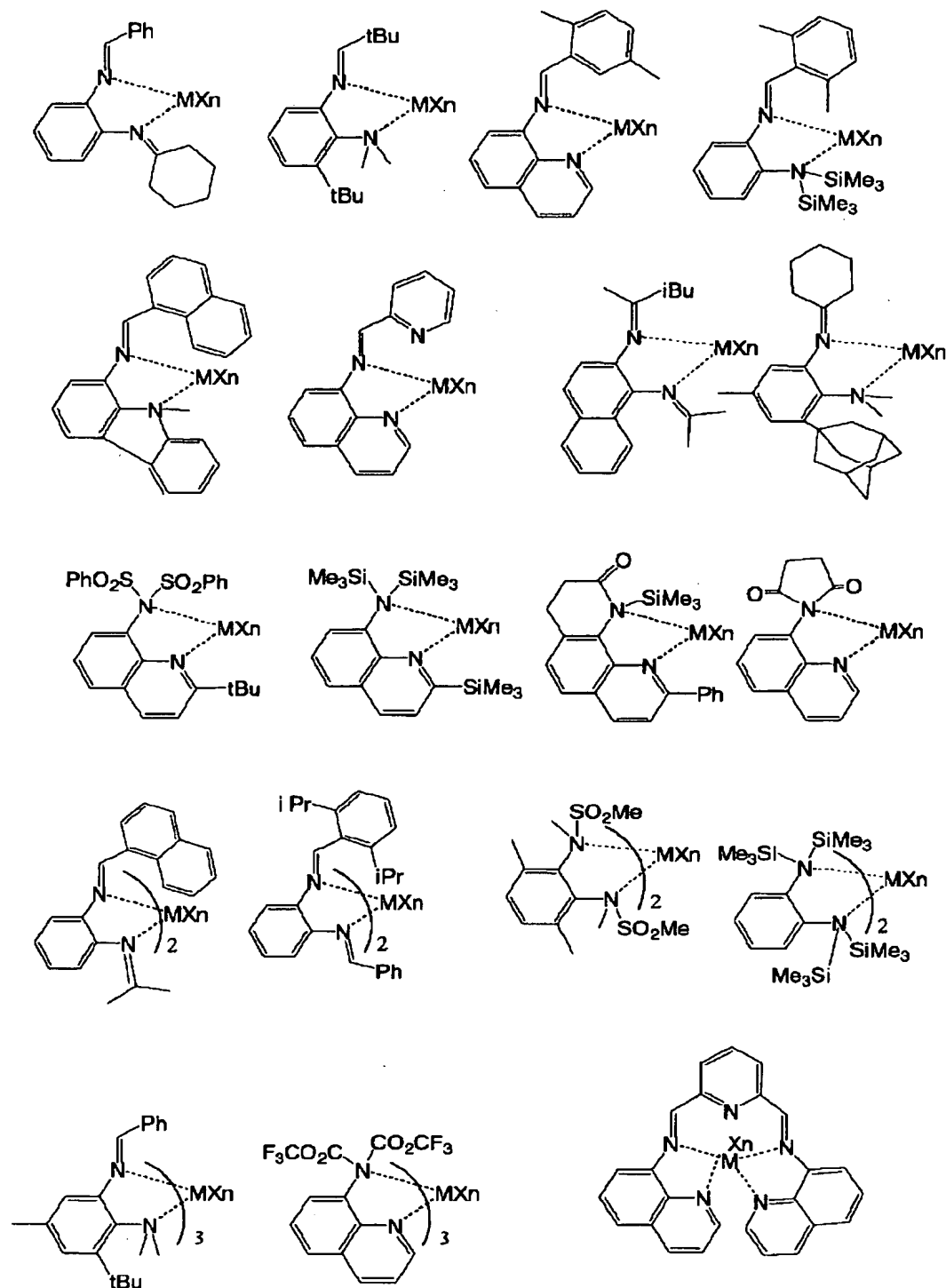
【0097】

【化26】



[0098]

[化27]



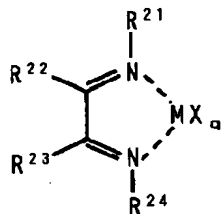
【0099】 以上のような遷移金属化合物 (A) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。また、上記遷移金属化合物 (A) 以外の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、イオウ、ホウ素または燐などのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物と組み合わせて用いることもできる。以下、組み合わせて用いることのできる他の遷移金属化合物について説明する。

#### 【0100】 他の遷移金属化合物

上記遷移金属化合物 (A) 以外の遷移金属化合物として、具体的には、下記のような遷移金属化合物を用いることができる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0101】 (a-l) 下記式で表される遷移金属イミド化合物：

【化 28】



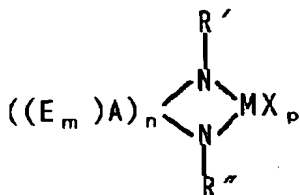
式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。

【0102】 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一でも異なってもよい炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。 $R^{21} \sim R^{24}$ で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0103】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qは、0～4の整数である。qが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよい。

【0104】(a-2) 下記式で表される遷移金属アミド化合物：

【化29】



式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。

【0105】 $R'$  および  $R''$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

【0106】Aは、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数である。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

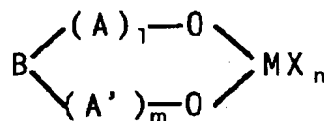
【0107】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少な

くとも1種の元素を有する置換基である。mが2の場合、2個のEは、互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに連結して環を形成していてもよい。

【0108】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、pは、0～4の整数である。pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。これらのうち、Xはハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

【0109】(a-3) 下記式で表される遷移金属ジフェノキシ化合物：

【化30】



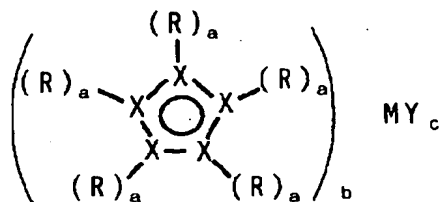
式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、1およびmはそれぞれ0または1の整数であり、AおよびA'は炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素、または、酸素、硫黄またはケイ素を含有する置換基を持つ炭化水素基、または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なってもよい。

【0110】Bは、炭素原子数0～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、 $R^1R^2Z$ で表される基、酸素または硫黄であり、ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素原子数1～20の炭化水素基または少なくとも1個のヘテロ原子を含む炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは炭素、窒素、硫黄、リンまたはケイ素を示す。

【0111】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成していてもよい。

【0112】(a-4) 下記式で表される少なくとも1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物：

【化31】



式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示す。

Xは、周期律表第13、14または15族の原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外の元素である。

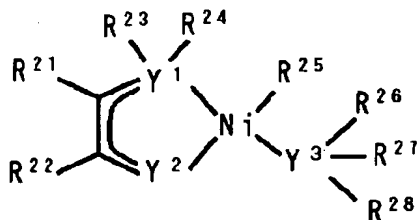
【0113】Rは、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シリル基、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。aは、0または1であり、bは、1～4の整数であり、bが2以上の場合、各 $[(R)a]_5-X_5$ 基は同一でも異なってもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。

【0114】cは、Mの価数を満たす数である。Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。cが2以上の場合は、Yで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また、Yで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0115】(a-5) 式  $RB(Pz)_3MX_n$  で表される遷移金属化合物：式中、Mは周期律表3～11族遷移金属化合物を示し、Rは水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、Pzはピラゾイル基または置換ピラゾイル基を示す。

【0116】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

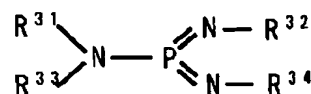
【0117】(a-6) 下記式で示される遷移金属化合物：  
【化32】



式中、Y<sup>1</sup>およびY<sup>3</sup>は、互いに同一であっても異なってもよい周期律表第15族の元素であり、Y<sup>2</sup>は周期律表第16族の元素である。R<sup>21</sup>～R<sup>28</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

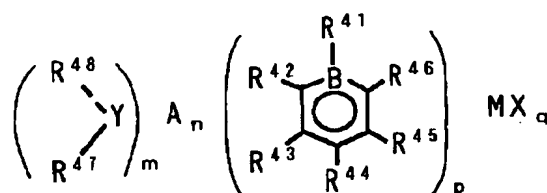
【0118】(a-7) 下記式で表される化合物とVIII族の遷移金属原子との化合物：

【化33】



式中、R<sup>31</sup>～R<sup>34</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0119】(a-8) 下記式で示される遷移金属化合物：  
【化34】



式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、0～3の整数であり、nは、0または1の整数であり、pは、1～3の整数であり、qは、Mの価数を満たす数である。

【0120】R<sup>41</sup>～R<sup>48</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0121】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0122】Yは、ボラータベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。Aは、周期律表第14、15または16族の元素を示す。

【0123】(a-9) 前記(a-4)以外のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物。

(a-10) マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とする化合物。

【0124】次に、(B)成分の各化合物について説明する。

#### (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0125】(B-1a) 一般式  $R^a_m A l (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0126】(B-1b) 一般式  $M^2AlR^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

(B-1c) 一般式  $R^aR^bM^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0127】前記の(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式  $R^a_mAl(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは、好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_mAlX_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

【0128】一般式  $R^a_mAlH_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_mAl(OR^b)_nX_q$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0129】(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、

トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

【0130】トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

【0131】イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

【0132】 $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

【0133】ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエ

トキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

【0134】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物も挙げられる。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0135】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0136】またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0137】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0138】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物  
本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0139】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

【0140】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリ

アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0141】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

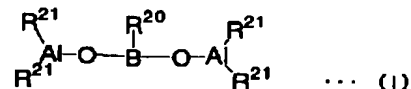
【0142】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0143】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0144】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるものの、すなわちベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

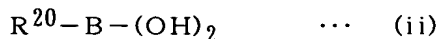
【0145】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物の例としては、下記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

【化35】



式中、 $R^{20}$ は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 $R^{21}$ は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0146】前記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、 $R^{20}$ は上記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0147】前記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0148】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0149】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

#### 【0150】(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

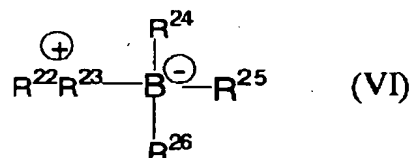
本発明で用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)は、前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物である。従って、少なくとも前記遷移金属化合物(A)と接触させてイオン対を形成するものは、この化合物に含まれる。このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物もあげることができる。

【0151】具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$ ( $R$ は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フ

ルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0152】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【化36】



式中、 $R^{22}$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^{23} \sim R^{26}$ は、互いに同一でも異なってもよい有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0153】前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0154】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0155】 $R^{22}$ としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0156】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウ

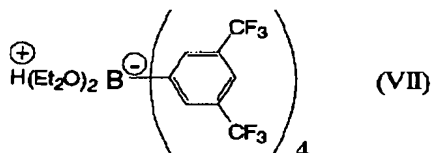
ム塩なども挙げられる。

【0157】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o*, *p*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*m*, *m*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

【0158】*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえば*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

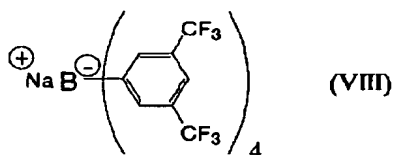
【0159】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、*N,N*-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）または（VIII）で表されるホウ素化合物なども挙げられる。

【化37】



（式中、Etはエチル基を示す。）

【化38】



【0160】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン（14）；ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0161】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（13）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

【0162】トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデ

カハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8- ジメチル-7,8- ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8- ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8- ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7- カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7- カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7- カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7- カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0163】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錫からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、例えば周期律表第Ia族またはIIa族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェニルエチル塩等の有機塩、およびイソポリ化合物を使用できるが、この限りではない。

【0164】ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0165】本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする

場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどのイオン化イオン性化合物 (B-3) を用いると、良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体が得られる。

【0166】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物 (A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とともに、必要に応じて後述するような担体 (C) を用いることもできる。

#### 【0167】(C) 担体

本発明で用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0168】多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および/または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

【0169】なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0170】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が  $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは  $20\sim 200\mu\text{m}$  であって、比表面積が  $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて  $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150\sim 700^\circ\text{C}$  で焼成して使用される。

【0171】無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$  等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0172】本発明で担体として用いられる粘土は、通

常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$  型、 $CdI_2$  型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0173】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0174】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~ $3 \times 10^4$ オングストロームの範囲について測定される。半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0175】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0176】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別

の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。

【0177】これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0178】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0179】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0180】有機化合物としては、粒径が10~300 $\mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0181】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、必要に応じて担体(C)と共に、さらに必要に応じて後述するような特定の有機化合物(D)を含むこともできる。

#### 【0182】(D)有機化合物成分

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アル

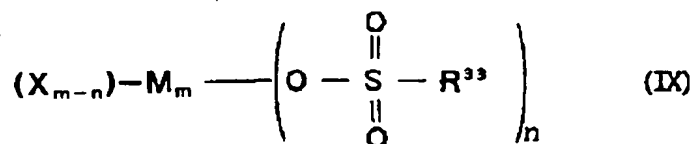
コール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、これに限られるものではない。

【0183】アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{31}-OH$ で表されるものが使用される（ここで、 $R^{31}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。）、アルコール類としては、 $R^{31}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha$ 、 $\alpha'$ -位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0184】カルボン酸としては、通常、 $R^{32}-COOH$ で表されるものが使用される。 $R^{32}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

【0185】スルホン酸塩としては、下記一般式 (IX) で表されるものが使用される。

【化39】



式中、Mは周期律表1～14族の元素である。 $R^{33}$ は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

【0186】図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す。

【0187】次に、オレフィン重合方法について説明する。本発明に係るオレフィン重合方法は、上記の触媒の存在下にオレフィンを（共）重合させることからなる。重合の際、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)（以下単に「成分(B)」という。）とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

【0188】(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0189】(7) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加

する方法。

(8) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(9) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、および成分(B)を担体(C)に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(10) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、成分(B)を担体(C)に担持した成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0190】(11) 成分(A)、成分(B)、および有機化合物成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(12) 成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(13) 成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(14) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

【0191】(15) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)、成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(16) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(17) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、成分(B)、および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(18) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、および

成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

【0192】(19)成分(A)と成分(B)と成分

(D)を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。

(20)成分(A)と成分(B)と成分(D)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(21)成分(A)と成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(22)成分(A)と成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

上記の担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されているもよい。

【0193】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

【0194】液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0195】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ~ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。本発明では、成分(A)を、比較的薄い濃度で用いた場合であっても、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。

【0196】成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10~500000、好ましくは20~100000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/$

M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0197】成分(D)は、成分(B)に対して、成分(B-1)の場合、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B-2)の場合、成分(D)と成分(B-2)中のアルミニウム原子とのモル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常0.001~2、好ましくは0.005~1となるような量で、成分(B-3)の場合、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

【0198】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常、 $-50 \sim 200$ ℃、好ましくは $0 \sim 170$ ℃の範囲である。重合圧力は、通常、常圧~ $100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧~ $50 \text{ kg/cm}^2$ の条件であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0199】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

【0200】このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

【0201】極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニ

ル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどが挙げられる。

【0202】さらにビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。このジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数4～30、好ましくは4～20で二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物である。具体的には、ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

【0203】さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0204】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を示し、また分子量分布の狭い重合体を得ることができる。さらに、2種以上のオレフィンを共重合したときに、組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0205】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、 $\alpha$ -オレフィンと共役ジエンとの共重合に用いることもできる。ここで用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。なかでもエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0206】また共役ジエンとしては、たとえば1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4～30、好ましくは4～20の脂肪族共役ジエンが挙げられる。これらの共役ジエンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて

用いることができる。

【0207】本発明では、さらに、 $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンまたはポリエンを共重合させることも出来る。用いられる非共役ジエンまたはポリエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン等を挙げることができる。

【0208】次に、遷移金属化合物の製造方法について説明する。

#### 遷移金属化合物の製造方法

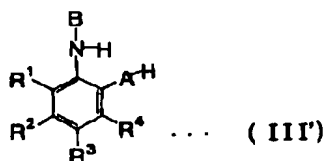
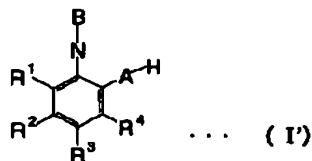
一般式 (I) (II) (III) 及び (IV) で表される遷移金属化合物は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

【0209】本発明に係る遷移金属化合物を構成する配位子は、例えばAが酸素原子である場合には*o*-アミノフェノール類化合物を、Aがイオウ原子である場合には*o*-アミノチオフェノール類化合物、Aが窒素を含む場合*o*-フェニレンジアミン類化合物等を原料とし、次いでアミン部分に置換基を導入することにより得られる。具体的には、まず、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでも水溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を0℃から還流下で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。

【0210】その後、こうして得られた配位子を遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、-78℃から室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通に用いられるものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、これらに限定されるものではない。反応する配位子の数は、遷移金属M含有化合物と配位子との仕込み比を変えることにより調整することができる。

【0211】また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成する

こともできる。例えば、下記式 (I') ~ (III') (それぞれ遷移金属化合物 (I) ~ (III) に対応) の化合物と塩基とを反応させて塩を生成させた後、遷移金属ハロゲン化物と反応させて調製する。また、下記式 (I



【0212】さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えばR<sup>1</sup>~R<sup>12</sup>の何れかが水素原子である場合には、合成の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

#### 【0213】

【発明の効果】本発明により、オレフィン重合用触媒として有用な新規な遷移金属錯体が提供される。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィンに対して高い重合活性を有する。さらに、本発明に係るオレフィンの重合方法によれば、高い重合活性でオレフィン(共)重合体を製造できる。

#### 【0214】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。合成実施例で得られた化合物の構造は、270 MHz <sup>1</sup>H-NMR (日本電子GSH-270型)、FT-IR (SHIMAZU FTIR-8200D型)、FD-質量分析 (日本電子SX-102A型)、金属含有量分析 (乾式灰化・希硝酸溶解後ICP法により分析、機器：SHIMAZU ICPS-8000型)、炭素、水素、窒素含有量分析 (ヘラウス社CHNO型)等を用いて決定した。また、極限粘度[η]は、135℃デカリン中で測定した。

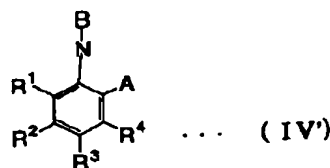
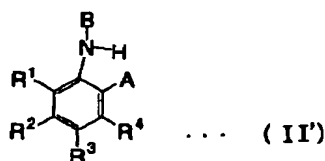
【0215】以下に本発明に係る遷移金属化合物の具体的な合成例を示す。

#### (合成例1)

<配位子下記式(L1)の合成>十分に窒素置換した100mlの反応器に、α-ナフチルアルデヒド3.22g (20mmol) モレキュラーシーブ3Aを5gとエタノール30mlを仕込み、o-アミノフェノール2.18g (20mmol) のエタノール溶液(20ml)を滴下した。滴下終了後室温で8時間撹拌を続けた。反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮して溶媒を除去後、再度

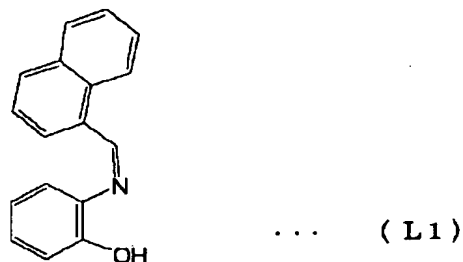
V') (遷移金属化合物(IV)に対応)の化合物は遷移金属ハロゲン化物と直接反応させて調製する。

#### 【化40】



酢酸エチル40mlと水40mlを加えて分液した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、カラム精製(展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル系)をすることで下記式(L1)で示される蛍黄色油状の化合物を3.3g (収率67%)得た。

#### 【化41】



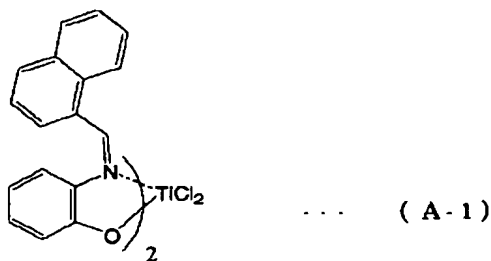
FD-質量分析：(M<sup>+</sup>) 247

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)：7.0-8.2(m, 11H) 8.50(s, 1H) 12.64(s, 1H)

【0216】<遷移金属化合物下記式(A-1)の合成>十分にアルゴン置換した100mlの反応器に上記で得られた化合物(L1)0.742g (3.0mmol)と無水ジエチルエーテル15mlを仕込み、-78℃に冷却し、撹拌した。これにn-ブチルリチウム2.1ml (n-ヘキサン溶液、1.54N、3.3mmol)を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で4時間撹拌後、再度-78℃に冷却してTiCl<sub>4</sub>を3.0ml (デカン溶液、0.5N、1.50mmol)を徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温し、さらに加熱環流を6時間行った。この反応液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジクロロメタン30mlで洗浄し、不溶物を除去した。得られたジクロロメタン溶液を減圧濃縮し、析出した固体を無水ジエチルエーテル・無水塩化メチレン溶液(無水ジエチルエーテル：無水塩化メチレン=10：1)30mlで洗浄し、さらにヘキサン50mlで洗浄後、減圧乾燥させることによ

り下記式 (A-1) で示されるオレンジ色の粉末の化合物を 0.31 g (収率 34%) 得た。

【化 4 2】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 611

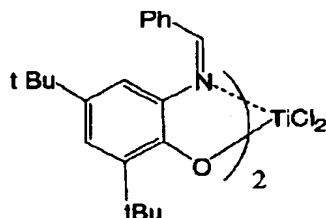
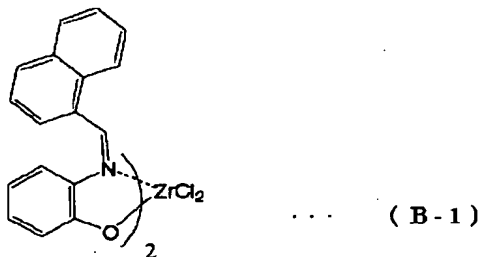
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.0-8.4 (m, 24H)

元素分析: Ti 8.1% (計算値 7.8%)

【0 2 1 7】 (合成例 2)

<遷移金属化合物下記式 (B-1) の合成>十分にアルゴン置換した 100 ml の反応器に上記で得られた化合物 (L1); 0.742 g (3.0 mmol) と THF 15 ml を仕込み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.0 ml (*n*-ヘキサン溶液、1.54 N, 3.10 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 4 時間攪拌後、再度  $-78^\circ\text{C}$  に冷却して  $\text{ZrCl}_4$  を 0.35 g (1.0 mmol) を徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温し、8 時間攪拌を続けた。この反応液を減圧濃縮し、析出した固体をジクロロメタン 30 ml で洗浄し、不溶物を除去した。得られた塩化メチレン溶液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル・塩化メチレン溶液 (ジエチルエーテル: 塩化メチレン = 10:1) 30 ml で洗浄し、さらにヘキサン 50 ml で洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式 (B-1) で示されるオレンジ色の粉末の化合物を 0.15 g (収率 15%) 得た。

【化 4 3】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 735

FD-質量分析: ( $M^+$ ) 655

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.0-8.1 (m, 24H)

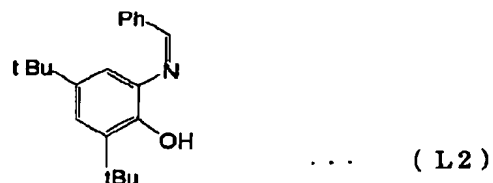
元素分析: Zr 14.2% (計算値 13.9%)

【0 2 1 8】 (合成例 3)

<配位子下記式 (L2) の合成>十分に窒素置換した 100 ml の反応器に、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール 9.18 g (30.0 mmol) を無水酢酸中、硝酸銅でニトロ化することにより、2-ニトロ-4,6-ジ-*t*-ブチルフェノールが 2.12 g 得られた (収率 28%)。これを酢酸エチル溶液中パラジウム/カーボン触媒存在下、水添することで 2-アミノ-4,6-ジ-*t*-ブチルフェノールが 1.84 g 得られた。 (収率 98%)

ここで得られた 2-アミノ-4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール 0.81 g (3.66 mmol) とベンズアルデヒド 0.38 g (3.6 mmol) を用い、合成例 1 の配位子 L1 合成と同様の方法により緑白色結晶の化合物下記式 (L2) が 0.52 g 得られた。 (収率 47%)

【化 4 4】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 309

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.40 (s, 9H) 1.62 (s, 9H) 7.3-8.0 (m, 7H) 8.75 (s, 1H) 12.10 (s, 1H)

【0 2 1 9】 <遷移金属化合物下記式 (A-2) の合成>配位子 (L2) を 0.50 g 用い、合成例 1 と同様の方法で下記式に示す遷移金属化合物 (A-2) を合成した。  
(茶色粉末; 収率 24%)

【化 4 5】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.8-2.0 (m, 36H) 6.8-7.8 (m, 14H) 8.0

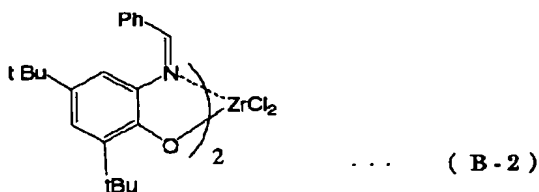
(brs, 2H)

元素分析: Ti 6.7% (計算値 6.5%)

【0220】 (合成例4)

<遷移金属化合物下記式 (B-2) の合成>配位子L2を0.52g (1.62mmol) 用い、合成例2と同様の方法で下記式 (B-2) に示す遷移金属化合物を0.43g (0.55mmol) 合成した。(緑色粉末; 収率67%)

【化46】

FD-質量分析: ( $M^+$ ) 779 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.7-1.8(m, 36H) 6.8-7.8(m, 14H) 8.0 (brs, 2H)

元素分析: Zr 11.2% (計算値11.7%)

【0221】 (合成例5)

<配位子下記式 (L3) の合成>同様にアルゴン雰囲気下、2-メチル-7-アミノベンゾチアゾール1.00g (6.10mmol) をジエチルエーテル15mlに溶解し、氷冷下、トリメチルシリルクロリド0.66g (6.10mmol) のジエチルエーテル10ml溶液を滴下する。室温まで昇温後、8時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮することでcrudeな下記式 (L3) 化合物が得られた。

【化47】

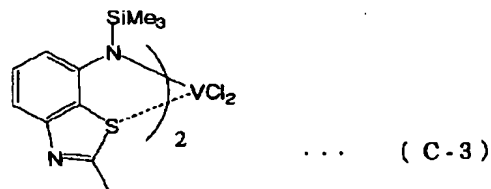
FD-質量分析: ( $M^+$ ) 236

【0222】<遷移金属化合物 (C-3) の合成>十分にアルゴン置換した100mlの反応器に上記で得られた化合物 (L3); 0.71g (3.0mmol 換算) とジエチルエーテル15mlを仕込み、-78℃に冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム2.0ml (n-ヘキサン溶液、1.54N、3.10mmol) を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと0℃まで昇温した。0℃で1時間攪拌後、再度-78℃に冷却して $\text{VCl}_4$ ; 0.29g (1.50mmol) の10mlジエチルエーテル溶液をを徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温し、8時間攪拌を続けた。この反応液を減圧濃縮し、析出した固体をジクロロメタン30mlで洗浄し、不溶物を除去した。得られた塩化メチレン溶液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル・塩化メチ

レン溶液 (ジエチルエーテル: 塩化メチレン=10:

1) 30mlで洗浄し、さらにヘキサン50mlで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式 (C-3) で示される黒緑色の粉末を0.08g (収率9%) 得た。

【化48】

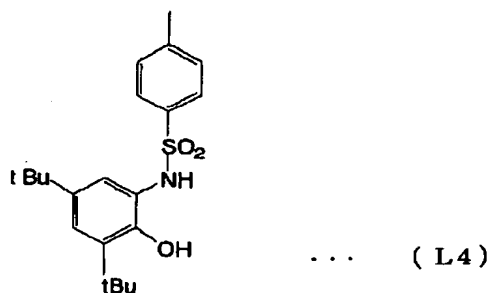
FD-質量分析: ( $M^+$ ) 592 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.0-7.5(m, 7H)

元素分析: V 8.8% (計算値 8.6%)

【0223】 (合成例6)

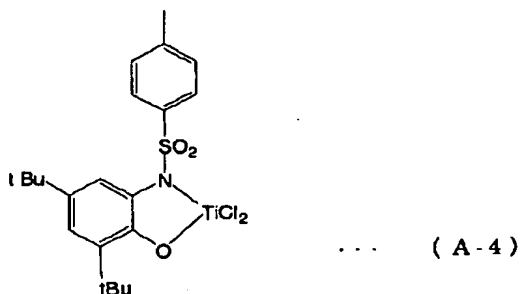
<配位子下記式 (L4) の合成>2-アミノ-4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール; 1.84g (8.3mmol) をTHF 60mlに溶解し、これにp-トルエンスルホンクロリド; 1.69g (8.7mmol) の水溶液15mlを添加した。この反応液に炭酸カリウム; 1.85g (13.3mmol) を加え、還流下5時間攪拌を行った。室温に冷却後酢酸エチルを加えて油水分離し、油層を濃縮後シリカゲルカラム精製することで白色固体の下記式 (L4) の化合物が1.74g得られた。(収率56%)

【化49】

FD-質量分析: ( $M^+$ ) 375 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.01(s, 9H) 1.38(s, 9H) 2.38(s, 3H) 5.90(s, 1H) 6.15(s, 1H) 6.62(s, 1H) 7.1-7.7(m, 4H) 13.34(s, 1H)

【0224】<遷移金属化合物 (A-4) の合成>配位子 (L4); 0.56g (1.5mmol) を用い、合成例1と同様の方法で下記式 (A-4) に示す遷移金属化合物0.12gを合成した。(濃茶色粉末; 収率16%)

【化50】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 492

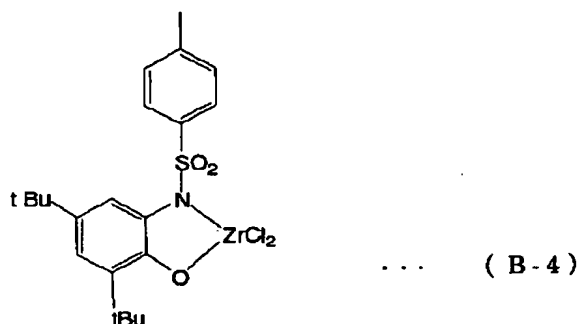
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.00 (s, 18H) 1.25 (s, 18H) 2.35 (s, 3H)  
6.1-6.7 (m, 4H) 7.1-7.7 (m, 8H)

元素分析: Ti 9.9% (計算値 9.7%)

【0225】 (合成例7)

＜遷移金属化合物下記式 (B-4) の合成＞配位子 (L4)  
0.56 g (1.50 mmol) を用い、合成例2と同様の方法で下記式 (B-4) に示す遷移金属化合物 0.20 g を合成した。(褐色粉末; 収率25%)

【化51】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 535

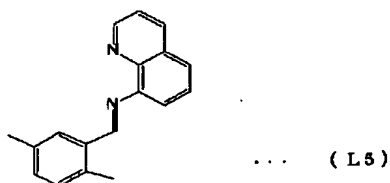
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.11 (s, 18H) 1.33 (s, 18H) 2.32 (s, 3H)  
6.0-6.7 (m, 4H) 7.0-7.8 (m, 8H)

元素分析: Zr 17.0% (計算値 17.0%)

【0226】 (合成例8)

＜配位子下記式 (L5) の合成＞8-アミノキノリン1.0 g (6.9 mmol) と2,5-ジメチルベンズアルデヒド1.34 g (10.0 mmol) をエタノール20 ml に溶解し、室温下4時間攪拌後溶媒留去し、シリカゲルカラムで精製することにより、赤橙色油状の化合物下記式 (L5) が1.61 g 得られた。(収率90%)

【化52】

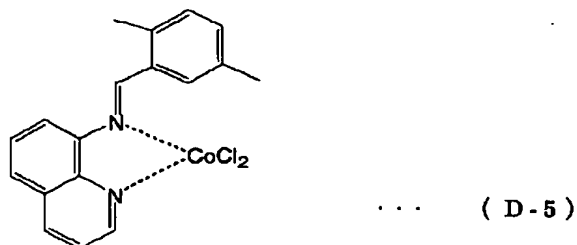


FD-質量分析: ( $M^+$ ) 260

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.10 (s, 3H) 2.44 (s, 3H) 6.5-7.8 (m, 9H) 8.56 (s, 1H)

【0227】＜遷移金属化合物下記式 (D-5) の合成＞  
十分にアルゴン置換した100 ml の反応器に二塩化コバルト0.47 g (3.6 mmol) とTHF 15 ml を仕込み、室温下、化合物 (L5) 1.00 g (3.8 mmol) のTHF 10 ml 溶液を添加すると黄沈が析出した。これをさらに1時間攪拌後グラスフィルターで沈殿をろ別し、得られた固体をジエチルエーテル・塩化メチレン溶液再沈し、さらにヘキサン50 ml で洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式 (D-5) で示される茶色の粉末を1.10 g (収率78%) 得た。

【化53】



FD-質量分析: ( $M^+$ ) 390

元素分析: Co 15.0% (計算値 15.1%)

なお、以上の合成におけるすべての操作は、アルゴンもしくは窒素雰囲気下おこない、溶媒は市販の無水溶媒を用いた。

【0228】次に本発明に係る重合方法の実施例を示す。

(実施例1) 十分に窒素置換した内容積500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン250 ml を装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、前記合成例1で得られたチタン化合物(A-1)を0.005ミリモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン (PE) を0.03 g 得た。重合活性は12 g/mol-Ti·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度  $[\eta]$  は7.5 dl/g であった。

【0229】(実施例2) 実施例1と同様の条件下、化合物(B-1)を0.005 mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン (PE) を0.11 g 得た。重合活性は44 g/mol-Zr·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度  $[\eta]$  は9.0 dl/g であった。

【0230】(実施例3) 実施例1と同様の条件下、化合物(A-2)を0.005 mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン (PE) を0.08 g 得た。重合活性は32 g/mol

-Ti·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は9.1dl/gであった。

【0231】（実施例4）実施例1と同様の条件下、化合物(B-2)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン(PE)を0.10g得た。重合活性は40g/mmol-Zr·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は3.3dl/gであった。

【0232】（実施例5）充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレン100リットル/hrで飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)を0.25mmol、引き続き化合物(C-3)を0.005mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(TRB)を0.006mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃にて10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を0.03g得た。重合活性は12g/mmol-V·hrであり、極限粘度 $[\eta]$ は5.0dl/gであった。

【0233】（実施例6）実施例1と同様の条件下、化合物(A-4)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で60分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン(PE)を0.62g得た。重合活性は124g/mmol-Ti·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は18.3dl/gであった。

【0234】（実施例7）実施例5と同様の条件下、化合物(A-4)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン(PE)を0.25g得た。重合活性は100g/mmol-Ti·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は8.3dl/gであった。

【0235】（実施例8）実施例1と同様の条件下、化合物(A-4)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレン(PE)を0.03g得た。重合活性は12g/mmol-Zr·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は7.6dl/gであった。

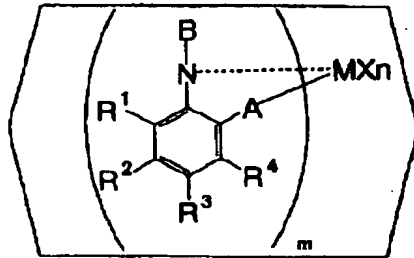
【0236】（実施例9）充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレン100リットル/hrで飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)を0.25mmol、引き続き化合物(C-3)を0.005mmolを加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃にて10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を0.03g得た。重合活性は12g/mmol-Co·hrであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は3.1dl/gであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

## (A) 遷移金属化合物



M: 周期律表第3～11族の遷移金属原子

m: 1～6

A: -O-, -S-, -Se-, -N(R<sup>5</sup>)-

B: Nの結合基として-R<sup>9</sup>および-R<sup>10</sup>、  
またはC(R<sup>11</sup>)R<sup>12</sup>

R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>: 水素、炭化水素基等

n: Mの価数を満たす数

X: ハロゲン、炭化水素基等

## (B)

有機金属化合物

オレフィン

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して  
イオン対を形成する化合物

## (C) 第3成分

(担体)

フロントページの続き

(72)発明者 三谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内

(72)発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内